

SÉRIE A, n° 2856

N° D'ORDRE : 3727

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER LÉVY

1^{re} THÈSE. — APPLICATIONS DE L'ARGENTOMÉTRIE POTENTIOMÉTRIQUE
PAR POTENTIELS REPÉRÉS A LA MICROANALYSE ÉLÉMEN-
TAIRE ORGANIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 décembre 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAUDRON,	} <i>Président.</i>	
LUCAS,		} <i>Examineurs.</i>
CHAMPETIER.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

SÉRIE A, N° 2856

N° D'ORDRE : 3727

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER LÉVY

- 1^{re} THÈSE. — APPLICATIONS DE L'ARGENTOMÉTRIE POTENTIOMÉTRIQUE
PAR POTENTIELS REPÉRÉS A LA MICROANALYSE ÉLÉMENTAIRE ORGANIQUE.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 décembre 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAUDRON,	} <i>Président.</i>	
LUCAS,		} <i>Examineurs.</i>
CHAMPETIER.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
FOCH.....	T	Mécanique physique et Expérimentale.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.....	T	Minéralogie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSE.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD.....		Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET.....	T	Physique.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON.....	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU.....		Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON....		Physiologie générale.
			ESLEM.....		Mathémat. générales.
			ESCLANGON.....	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général.... Ch. MONIER.



A Monsieur HENRI MOUREU,
DIRECTEUR DU LABORATOIRE MUNICIPAL.

Témoignage de ma reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS.

AUX MIENS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553821_0011

APPLICATIONS DE L'ARGENTOMETRIE POTENTIOMETRIQUE PAR POTENTIELS REPERES A LA MICROANALYSE ELEMENTAIRE ORGANIQUE

INTRODUCTION

La minéralisation des substances organiques par le peroxyde de sodium, en bombe de nickel, est remarquablement simple et rapide.

L'élégance de cette méthode me l'avait fait adopter il y a quelques années, dans la Section de microanalyse du Laboratoire Municipal, en vue du microdosage des halogènes (chlore, brome et iode exclusivement).

Ses avantages ne pouvaient toutefois se conserver pleinement que si la microdétermination consécutive à la minéralisation était également effectuée avec une simplicité et une rapidité comparables. J'avais choisi, à cette fin, la volumétrie par argentométrie potentiométrique en solution aqueuse; il devait s'avérer, cependant, que la mise en œuvre de cette technique à l'échelle microanalytique et dans les conditions spéciales qui résultent de la minéralisation dans la microbombe de Parr, ne permettait pas l'application pure et simple du mode opératoire classique.

Pour déterminer le point final de titrage j'ai dû faire appel à une méthode particulière que j'ai dénommée: « méthode des potentiels repérés ».

Le principe en est fort simple: à la f.e.m. de la cellule électrode d'argent-solution à titrer-électrode au calomel, variable pendant le titrage, on oppose une d.d.p. fixe égale à la f.e.m. des conditions d'équivalence; le point final du titrage est atteint lorsqu'un appareil de mesure intercalé dans le circuit indique leur égalité.

Il était tentant d'appliquer cette méthode au cas où deux ou trois des halogènes considérés sont simultanément présents dans la substance à analyser. Le problème principal est alors constitué par la microanalyse des mélanges des ions Cl^- et Br^- . L'argentométrie potentiométrique ne permet pas, en effet, le dosage pur et simple des ions Br^- en présence d'ions Cl^- , car il se produit toujours un entraînement de chlorure d'argent par le précipité de bromure d'argent. J'ai constaté que cette difficulté se manifeste de façon particulièrement sensible à l'échelle microanalytique, mais il résulte de mes études qu'il est possible de prévoir la teneur d'un précipité de bromure d'argent en chlorure d'argent « entraîné » et d'en tenir compte dans le microdosage des ions Br^- .

La méthode des potentiels repérés trouve également son emploi chaque fois qu'il est nécessaire d'effectuer la précipitation d'un sel d'argent en présence d'un excès défini d'ions Ag^+ .

Ainsi, lorsqu'on minéralise un échantillon microanalytique de substance organique phosphorée ou arsénée en milieu sulfurique, d'après H. LIEB, on obtient une solution d'ions phosphoriques ou arséniques. J'ai montré qu'il est possible de doser ces ions par précipitation de phosphate ou d'arséniate triargentique par un excès de solution titrante de nitrate d'argent et dosage en retour du réactif non consommé. L'ordre de grandeur de l'excès devant être défini, sa reproductibilité est assurée par repérage du potentiel que prend une électrode d'argent plongeant dans la solution mère.

L'ensemble de mes recherches sur le microdosage des halogènes, du phosphore et de l'arsenic dans les composés organiques et la discussion des faits d'expérience observés sont l'objet du présent travail.

Le plan général de l'exposé comprendra les trois parties principales suivantes.

PREMIÈRE PARTIE. — La méthode d'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés. Microdosage du chlore, du brome ou de l'iode dans les composés organiques après minéralisation par le peroxyde de sodium.

DEUXIÈME PARTIE. — Microdosage du chlore, du brome et de l'iode en associations binaires ou ternaire, dans les composés organiques.

TROISIÈME PARTIE. — Microdosage du phosphore ou de l'arsenic dans les composés organiques après minéralisation dans l'acide sulfurique d'après LIEB.

* * *

Mes recherches ont été effectuées dans la Section de microanalyse du Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police.

Cette Section a été fondée dès 1945 par M. le Professeur Henri MOUREU, Directeur du Laboratoire Municipal, qui m'a fait l'honneur de m'en confier immédiatement la charge. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'il m'a dès lors apporté dans la poursuite de mes travaux ainsi que pour la sympathie affectueuse et éclairée avec laquelle il a toujours suivi mon évolution dans le domaine aride de la microanalyse.

Je suis également heureux d'exprimer mes sentiments d'amicale gratitude à MM. Paul CHOVIN, Sous-Directeur du Laboratoire Municipal, et Armand MARIE de FICQUELMONT, Ingénieur en Chef, pour la bienveillante cordialité avec laquelle ils m'ont toujours accueilli pour discuter les résultats de mes études.

Je remercie M. le Professeur DUFRAISSE, Membre de l'Institut, de l'honneur qu'il m'a fait de présenter à l'Académie des Sciences les notes qui ont marqué les étapes de mes recherches.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique, en la personne de son Directeur-Adjoint, M. le Professeur CHAMPETIER, et le Laboratoire Central des Poudres, en la personne de son Directeur, M. l'Ingénieur Général FAUVEAU: leur aide matérielle a grandement contribué à élever l'activité générale de la Section de microanalyse à son actuel niveau.

C'est enfin pour moi un agréable devoir que d'adresser à tout le personnel de la Section de microanalyse du Laboratoire Municipal et plus particulièrement à son microanalyste principal, mon collaborateur M. Bernard COUSIN, l'expression de mon affectueuse et amicale sympathie. Tous, par leur dévouement, leur ardeur au travail, leur conscience professionnelle, ont contribué dans une très large mesure à me permettre de mener à bien les tâches que j'avais entreprises.

ERRATA

TABLEAU I.

3 ^e colonne (nitrate d'argent).	—	Dernière ligne	: lire 6,93 au lieu de 6,83.	
4 ^e —	(Cl % trouvé)	— 12 ^e ligne de nombres	: — 31,30	— 31,35
4 ^e —	—	— 19 ^e —	: — 57,14	— 57,05
5 ^e —	(Cl % calculé)	— pour le chloroacétanilide	: — 20,90	— 20,94
5 ^e —	—	— chlorobenzène	: — 31,50	— 31,55
5 ^e —	—	— polychlorure de vinyle	: — 56,73	— 56,8
6 ^e —	(erreur absolue)	— 7 ^e ligne de nombres	: — + 0,12	+ 0,08
6 ^e —	—	— 8 ^e —	: — — 0,02	— 0,06
6 ^e —	—	— 9 ^e —	: — — 0,06	— 0,10
6 ^e —	—	— 10 ^e —	: — — 0,10	— 0,14
6 ^e —	—	— 11 ^e —	: — + 0,11	+ 0,06
6 ^e —	—	— 18 ^e —	: — + 0,34	+ 0,27
6 ^e —	—	— 19 ^e —	: — + 0,41	+ 0,25
6 ^e —	—	— 20 ^e —	: — + 0,14	+ 0,07

TABLEAU II.

4 ^e colonne (Br % trouvé)	—	19 ^e ligne de nombres	: lire 47,56 au lieu de 47,46	
5 ^e —	(Br % calculé)	— pour la dibromochalcone	: — 43,66	— 43,44
6 ^e —	(erreur absolue)	— 16 ^e ligne de nombres	: — — 0,24	— 0,02
6 ^e —	—	— 17 ^e —	: — — 0,42	— 0,20
6 ^e —	—	— 18 ^e —	: — — 0,36	— 0,14

MICRODOSAGES DU CHLORE ET DU BROME DANS LEURS MÉLANGES (après le tableau VIII).

$$\text{lire chlore \%} = \frac{7,0914 \nu}{\mu_2} \text{ au lieu de } \frac{7,0917 \nu}{\mu_2}$$

TABLEAU IX.

1^{re} colonne: *supprimer le trait soulignant les mots*: « Domaine microanalytique. »
 2^e colonne: 2^e ligne de nombres: lire $1 \leq \nu \leq 11$ au lieu de $1 \leq \nu \leq 10$.

TABLEAU X. 2^e partie. — Mélanges acétylaminobromotoluène + chlorure de picryle.

4 ^e colonne (s calculé)	5 ^e ligne de nombres	: lire 6,479 au lieu de 6,613	
6 ^e — ($\nu' = s - u'$)	5 ^e —	: — 2,179	— 2,283
7 ^e — (ε_{Br})	5 ^e —	: — 0,134	— 0,131
9 ^e — (Br % trouvé)	3 ^e —	: — 13,31	— 13,23
10 ^e — ($\Delta \text{ Br \%}$)	3 ^e —	: — + 0,21	— 0,13

TABLEAU XIII.

6^e colonne: (Δu_2) dernière ligne de nombres: lire 3,64 au lieu de 3,80.

TABLEAU XIV.

1 ^{re} colonne.	—	21 ^e nom de produit	: lire phosphite au lieu de phosphate.	
—	—	— 13 ^e —	: supprimer ce nom.	
3 ^e —	—	(P % trouvé).	— 4 ^e ligne de nombres	: lire 9,00 au lieu de 8,88
—	—	—	— 8 ^e —	: — 10,73 — 10,93
—	—	—	— 15 ^e —	: — 12,87 — 12,71
—	—	—	— 16 ^e —	: — 12,28 — 12,36
—	—	—	— 18 ^e —	: — 14,22 — 14,17
—	—	—	— 21 ^e —	: supprimer cette ligne.
—	—	—	— 26 ^e —	: lire 17,29 au lieu de 17,17
—	—	—	— 31 ^e —	: — 17,49 — 17,39
—	—	—	— 43 ^e —	: — 22,12 — 22,02
4 ^e —	—	(μ)	— 5 ^e —	: — 3,948 — 3,498
11 ^e —	—	(ε_p)	— 8 ^e —	: — 0,17 — 0,14
12 ^e —	—	(u)	— 8 ^e —	: — 1,65 — 1,68

TABLEAU XVI.

7^e colonne (Δu) 26^e ligne de nombres: lire 3,14 au lieu de 3,19.

FORMULE DE CALCUL DE As % (après le tableau XVI).

$$\text{lire: As \%} = 37,455 \times \frac{u}{\mu} \text{ au lieu de } \text{As \%} = 37,486 \times \frac{u}{\mu}$$

TABLEAU XVII.

3 ^e colonne (As % trouvé).	—	7 ^e ligne de nombres	: lire 26,69 au lieu de 26,99	
—	—	— 8 ^e —	: — 27,45	— 27,02
—	—	— 12 ^e —	: — 28,88	— 28,68
9 ^e —	(Δu_1)	— 7 ^e —	: — 1,97	— 1,94
—	—	— 12 ^e —	: — 2,86	— 2,87
10 ^e —	(u')	— 7 ^e —	: — 3,77	— 3,80
—	—	— 12 ^e —	: — 4,80	— 4,79
12 ^e —	(u)	— 7 ^e —	: — 3,56	— 3,59
—	—	— 12 ^e —	: — 4,58	— 4,570

PREMIÈRE PARTIE

La méthode d'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés.

Son application au microdosage du chlore, du brome ou de l'iode dans les composés organiques

(18 a — 18 b).

I. — Minéralisation des substances organiques halogénées par le peroxyde de sodium.

Mise en solution.

Il importe de décrire en premier lieu la minéralisation de la substance organique et la mise en solution consécutive des sels ionisables formés. Ces opérations conditionnent en effet le titrage qui doit être effectué ultérieurement.

Le principe de la méthode est le suivant : l'échantillon de substance soumis à l'analyse est pesé puis attaqué par un excès de peroxyde de sodium dans une bombe de nickel. Cette réaction ne peut être effectuée sans un amorçage préalable. A cette fin, on dispose actuellement des deux techniques *principales* suivantes :

1) La technique de la bombe de Parr adaptée initialement à l'échelle microanalytique par ELEK et HILL (7) puis ultérieurement par WÜRZSCHMITT et ZIMMERMANN (35) ; la réaction est alors amorcée par chauffage du mélange peroxyde de sodium — nitrate de potassium — saccharose.

2) La technique de la bombe universelle de WÜRZSCHMITT (34) dans laquelle un simple « combustible d'amorçage », l'éthylène-glycol, réagit directement à chaud sur le peroxyde de sodium.

Ces deux variantes permettent indifféremment l'application des méthodes de dosage des halogènes ou de leurs mélanges qui seront exposées ultérieurement, sous la simple réserve de respecter la constance de la masse de peroxyde de sodium employée.

Dans tout mon travail de recherches, j'ai exclusivement fait appel à la première d'entre elles (35) que j'ai d'ailleurs décrite en détails dans une de mes publications antérieures (18 b). Je ne la rappellerai, ci-après, que sous la forme succincte d'un résumé.

La prise d'essai analytique pesée sur une microbalance est attaquée dans la microbombe par les réactifs suivants :

— peroxyde de sodium pur p.A. pulvérulent ..	3 g
— nitrate de potassium pur p.A.	0,250 g
— saccharose, pur p.A.	0,100 g

Ces réactifs sont prélevés avec des cuillers spéciales dont les capacités correspondent aux quantités indiquées.

Après attaque, la masse fondue est dissoute quantitativement dans l'eau distillée et la solution obtenue est portée à l'ébullition pour destruction de l'eau oxygénée formée.

Elle est ensuite neutralisée par de l'acide sulfurique environ 15 N (2 volumes d'acide à 66° Bé pour 3 volumes d'eau distillée) en présence d'hélianthine comme indicateur. L'expérience a montré qu'un excès d'acide pouvant atteindre 0,5 ml n'altère pas les conditions déterminantes du dosage ultérieur.

Dans le cas de l'iode, l'iodate résultant de la minéralisation est réduit en iodure par 100 mg de sulfate d'hydrazine au bain-marie bouillant.

Ainsi, pour l'un quelconque des trois halogènes on obtient une solution d'halogénure et de sulfate de sodium à réaction acide dont le volume ne doit pas dépasser 50 à 60 ml.

II. — Choix d'une méthode de dosage des ions Cl^- , Br^- , I^- obtenus après minéralisation de la substance organique et sa mise en solution.

Dans leur travail original, ELEK et HILL (7) dosaient le chlore, le brome et l'iode (après attaque par le peroxyde de sodium et réduction éventuelle par le sulfate d'hydrazine) en les précipitant, les filtrant et les pesant sous forme d'halogénure d'argent d'après la technique opératoire de PREGL (29 c). Si l'on considère « isolément » un tel dosage on constate qu'il ne faut que 25 mn pour obtenir une solution de l'ion halogène et, d'après NIEDERL et NIEDERL (25) environ 85 mn pour le reste des opérations. Ce dernier temps est évidemment prohibitif lorsqu'on le compare au premier. En outre, le facteur de conversion de la masse d'halogénure d'argent pesée en masse d'halogène à déterminer devient de plus en plus défavorable lorsqu'on passe du chlore au brome et du brome à l'iode ; il est en effet égal à 0,2474 pour le chlore, 0,4255 pour le brome et 0,5406 pour l'iode.

On voit donc qu'il est nécessaire d'éliminer le dosage des halogènes par gravimétrie de l'halogénure d'argent correspondant si l'on veut pleinement bénéficier des avantages apportés par la technique de minéralisation et qu'en conséquence le choix d'une méthode volumétrique s'impose.

Après avoir passé en revue et discuté certaines d'entre elles (18 b) (20), j'ai adopté l'argentométrie potentiométrique (18 a) (18 b).

Cette forme de dosage des halogènes ne semble guère avoir tenté les microanalystes organiciens, dans les conditions très spéciales qui résultent de la minéralisation dans la microbombe de Parr.

En réalité le « saut de potentiel » qui indique la fin du titrage en argentométrie potentiométrique classique est ici fortement atténué ou même pratiquement inexistant.

L'apparition de cette difficulté peut être attribuée aux trois facteurs principaux suivants :

- faible concentration des solutions titrées de nitrate d'argent employées à l'échelle microanalytique,
- faible concentration des ions à titrer,
- haute concentration en sulfate de sodium des solutions de ces ions.

Les deux premiers facteurs seuls ne seraient d'ailleurs pas suffisants pour interdire l'emploi de la précédente technique à l'échelle microanalytique. C'est ainsi que E. ZINTL et K. BETZ (36) ont montré qu'il est possible de doser des chlorures en solutions pures et très diluées avec un réactif argentique 0,001 N. La haute concentration saline des solutions soumises à l'analyse est le facteur prépondérant qui contribue à rendre la méthode classique impraticable.

Dans le cas du chlore, par exemple, des additions successives de plusieurs gouttes de nitrate d'argent 0,01 N ne donnent lieu qu'à des variations de potentiels sensiblement égales entre elles au voisinage du point équivalent.

La limite d'application de la méthode du saut de potentiel final correspond sensiblement au domaine semi-microanalytique (cf. ZIMMERMANN (37) et WÜRSCHMITT et ZIMMERMANN (35)); le passage à l'échelle microanalytique implique donc l'abandon du protocole « classique » pour le dosage des ions halogènes ou tout au moins de l'ion chlore.

Au contraire les méthodes de TREADWELL (32) et de PINKHOF (28) puis de NORTHROP (26) d'une part, et la méthode apparentée de E. MULLER (24 a) d'autre part, semblent susceptibles d'être utilisées avec succès à cette échelle. Dans les deux premières, on oppose à l'électrode indicatrice d'argent une électrode de référence également en argent mais dont le potentiel est fixe et égal à celui qui prendra l'électrode indicatrice au point final de titrage ou point équivalent. Si l'on intercale un appareil de mesure (galvanomètre, électromètre) dans un circuit se fermant sur ces deux électrodes, il suffit d'introduire le nitrate d'argent dans la solution à titrer jusqu'à ce que cet appareil indique zéro pour effectuer le dosage.

La méthode développée par E. MULLER est basée sur un principe semblable : il oppose à la cellule potentiométrique (constituée par l'électrode indicatrice, la solution à titrer et une électrode de référence), un potentiomètre réglé pour que sa d.d.p. soit égale à la f.e.m. de la cellule dans les conditions d'équivalence.

Les méthodes de TREADWELL-PINKHOF et de MULLER sont extrêmement rapides. L'inconvénient des deux premières est de nécessiter un système d'électrode de référence différent pour chaque anion particulier à doser; en contrepartie, celle de MULLER suppose la connaissance préalable de la valeur de la f.e.m. de la cellule potentiométrique au point équivalent; BELLAMY (1) tourne avantageusement cette difficulté en la déterminant expérimentalement lors du dosage d'ions Ag^+ par une solution titrée d'ions Cl^- .

I. M. KOLTHOFF et H. A. LAITINEN (15) considèrent que l'application de ces méthodes potentiométriques non classiques conduit à des résultats peu précis, la f.e.m.

d'équivalence variant avec les « conditions de la solution ».

Or la minéralisation, qui est la première opération de l'analyse organique élémentaire, permet d'assurer une parfaite reproductibilité de ces conditions si elle est effectuée suivant un protocole rigoureusement défini.

C'est pourquoi j'ai pu arrêter mon choix sur la technique d'argentométrie potentiométrique décrite par BELLAMY; l'étude de sa transposition à l'échelle microanalytique pour le dosage des halogènes est exposée ci-après.

III. — Conditions générales de l'argentométrie par potentiels repérés.

1. Principe de la méthode : les conditions d'équivalence.

Considérons une solution d'ions halogènes de l'espèce X^- en cours de titrage par argentométrie. Les concentrations, les activités et les coefficients d'activité des ions X^- et Ag^+ sont représentés respectivement par les symboles C_{X^-} , a_{X^-} , f_{X^-} , C_{Ag^+} , a_{Ag^+} , f_{Ag^+} et le produit de solubilité de l'halogénure d'argent AgX par

$$\text{S}_{\text{AgX}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{X}^-}.$$

Les conditions d'équivalence (désignées par l'indice e) sont alors caractérisées par l'égalité :

$$(\text{C}_{\text{Ag}^+})_e = (\text{C}_{\text{X}^-})_e$$

qui peut encore s'écrire :

$$\frac{(a_{\text{Ag}^+})_e}{f_{\text{Ag}^+}} = \frac{(a_{\text{X}^-})_e}{f_{\text{X}^-}}$$

Il vient donc :

$$(\text{C}_{\text{Ag}^+})_e = \sqrt{\frac{\text{S}_{\text{AgX}} \cdot f_{\text{Ag}^+}}{f_{\text{X}^-}}}$$

Dans cette dernière formule les coefficients d'activité f_{Ag^+} et f_{X^-} ne dépendent que de la force ionique I de la solution; il en résulte qu'à température déterminée la constance de I implique celle de l'activité $(a_{\text{Ag}^+})_e$.

Or, la solution d'ions halogènes préparée comme il a été indiqué contient comme constituant principal du sulfate de sodium en quantité équivalente à la masse de peroxyde de sodium employée; la valeur de I ne varie donc pratiquement qu'en fonction des concentrations des ions SO_4^{2-} , SO_3H^- et Na^+ qui sont d'ailleurs sensiblement reproductibles sous les deux conditions suivantes :

a) constance de la masse de peroxyde de sodium initialement employée;

b) constance du volume V_f de la solution dans les conditions d'équivalence, c'est-à-dire au point final de titrage.

La condition a) est réalisée à $\pm 0,05$ g près, limites que l'expérience montre convenables, par simple mesure du volume apparent du peroxyde.

La condition b) peut être satisfaite par dilution aqueuse de la solution à titrer, en fin de titrage, à un volume V_f choisi une fois pour toutes.

Nous savons donc assurer la constance de $(a_{\text{Ag}^+})_e$. Si l'on constitue alors avec la solution à titrer une cellule potentiométrique comportant une électrode d'argent et une électrode de référence, sa f.e.m. que donne la formule classique

$$(\text{E})_e \times 10^{-3} = \text{E}_0 + \frac{\text{RT}}{\text{F}} \log_{10} (a_{\text{Ag}^+})_e \text{ (volts)*}$$

sera également constante.

(*) $(\text{E})_e$ sera toujours exprimé en millivolts au cours du présent exposé; $(\text{E})_e \times 10^{-3}$ correspond donc à l'expression en volts.

Inversement si cette f.e.m. a été déterminée préalablement par l'expérience elle pourra être utilisée pour indiquer un point final de titrage.

L'application pratique de ce principe a nécessité une minutieuse étude du matériel expérimental. Sa description portant en particulier sur l'électrode d'argent indicatrice, l'électrode de référence, la cellule potentiométrique et l'appareillage de mesure est l'objet des prochains paragraphes.

2. L'électrode indicatrice d'argent.

Elle peut être constituée par un simple fil d'argent. Une électrode filiforme n'est cependant pas recommandable car son potentiel est difficilement mesurable, au cours d'un titrage, en présence du précipité d'halogénure d'argent. L'augmentation de la surface de contact de l'électrode avec la solution permet au contraire d'obtenir des potentiels stables et reproductibles; c'est pourquoi j'ai toujours employé des barreaux cylindriques d'argent de 5 à 6 mm de diamètre [cf. ZIMMERMANN (37)] plongeant d'environ 40 mm dans la solution à titrer.

De nombreux auteurs (6, 30, etc...) préconisent en outre un traitement de l'argent vierge avant son utilisation comme électrode; j'ai pu moi-même constater la nécessité de cette « formation » préalable.

Le barreau d'argent doit tout d'abord être décapé avec du papier émeri fin s'il est vierge ou si sa surface est altérée par suite d'un emploi prolongé ou pour toute autre cause; il est ensuite rincé à l'eau distillée puis essuyé avec du papier Joseph afin d'éliminer les particules de poussière d'argent.

Pour la « formation » proprement dite, j'ai été conduit à adopter le mode opératoire suivant. Le barreau d'argent est plongé dans un bêcher contenant 10 ml d'une solution étalon de l'ion halogène considéré dilués à environ 80 ml par addition d'eau distillée; sous agitation on introduit ensuite progressivement un volume équivalent de la solution titrante de nitrate d'argent et laisse encore l'électrode pendant 15 mn dans la suspension d'halogénure d'argent qui vient de précipiter. La « formation » peut être alors considérée comme terminée (*). Après ce traitement, comme d'ailleurs après son emploi lors d'un titrage effectif, l'électrode extraite de la solution est rincée avec un jet d'eau distillée et peut être ensuite utilisée telle qu'elle, soit pour la mesure d'une f.e.m. d'équivalence, soit pour un nouveau titrage. Au cours d'une série de dosages, il peut arriver qu'elle se recouvre d'un dépôt d'halogénure d'argent elle doit alors être nettoyée par simple essuyage avec du papier filtre avant d'être remise en service.

L'expérience montre, d'autre part, que si la formation d'une électrode est recommandable quel que soit l'ion halogène à déterminer, elle n'est absolument nécessaire que pour le microdosage des ions Br^- .

Dans ce cas, en effet, le potentiel d'équivalence d'une électrode d'argent vierge peut excéder d'une vingtaine de millivolts celui d'une électrode préalablement formée dans le bromure d'argent; cette différence n'existe pas pour les ions Cl^- .

En ce qui concerne l'iode, la faible valeur du produit de solubilité de l'iodure d'argent donne au titrage potentiométrique une très grande sensibilité; il en résulte une telle dispersion des valeurs expérimentales des potentiels d'équivalence qu'elle rend négligeables les variations inhérentes à la formation ou la non-formation de l'électrode.

Il convient d'insister particulièrement sur le fait que la formation d'une électrode ne lui confère pas, en général, l'universalité d'emploi.

Une électrode destinée au dosage des ions Cl^- pourra être utilisée indifféremment à l'état vierge ou après formation dans le chlorure, le bromure ou l'iodure d'argent.

(*) W. CLARK (6) avait remarqué qu'une électrode vierge semblait se « former » pendant le premier titrage.

Après un premier titrage elle ne sera d'ailleurs plus utilisable que pour les ions Cl^- .

Une électrode destinée au dosage des ions Br^- pourra être formée dans le bromure ou l'iodure d'argent mais non pas dans le chlorure d'argent.

Il en résulte qu'il est recommandable de travailler avec 3 électrodes distinctes, chacune d'elles étant réservée au microdosage de l'un des halogènes.

Les remarques précédentes sont particulièrement importantes dans le cas des mélanges d'ions Br^- et Cl^- .

Je montrerai, en effet, dans la seconde partie de ce travail que sous certaines conditions il est possible de doser le brome en présence de chlore en utilisant une électrode formée dans le bromure d'argent; la même électrode est susceptible d'être employée dans une série de dosages sans altération de sa formation, à condition que le point final de titrage soit défini par le même potentiel que dans le cas des ions Br^- seuls.

Quant au titrage de la somme des ions Br^- et Cl^- il peut être effectué purement et simplement avec la même électrode que dans le cas des ions Cl^- seuls.

3. L'électrode de référence et le pont de liaison.

L'électrode de référence est une électrode au calomel de haute résistance électrique en forme de crayon (fig. 1) décrite par CHARLOT et BEZIER (3 a).

On la trouve couramment chez les fabricants d'appareils d'analyse potentiométrique. Cette électrode ne doit pas diffuser sensiblement d'ions Cl^- . Dans la pratique, on l'éprouve en la plongeant dans de l'eau distillée (10 ml environ); si le diamètre du canal capillaire O (fig. 1) est suffisamment faible, le test au nitrate d'argent ne doit pas permettre d'y déceler d'ions Cl^- après 15 mn d'immersion; dans le cas contraire l'électrode est à rebuter. Même si cette épreuve est satisfaisante, il n'est pas recommandable de plonger directement l'électrode au calomel dans la solution à titrer; c'est pourquoi elle y est reliée par un pont liquide d'une solution saturée de nitrate de potassium. Ce pont, conçu de façon spéciale, est une modification de celui qui est utilisé par BELLAMY (1). Il est essentiellement constitué (fig. 2) par un réservoir cylindrique de verre -9- dans lequel plonge l'électrode au calomel -3- et par un tube

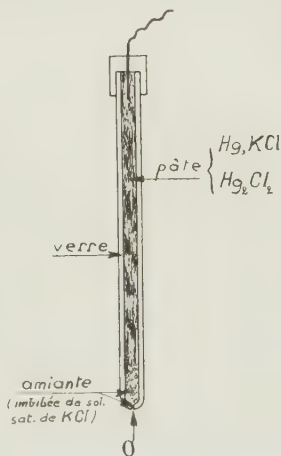


Fig. 1.

capillaire -10- de 2 mm de lumière dont la partie inférieure horizontale, étirée de façon que son ouverture ait un diamètre d'environ 1 mm, est orientée dans le sens de rotation du liquide lorsqu'il est entraîné par le dispositif d'agitation. Ce pont est alimenté par une réserve de 250 à 500 ml d'une solution saturée de nitrate de potassium contenue

dans une ampoule à brome -0-1-2-. Entre deux dosages successifs, le tube capillaire est rincé extérieurement avec un jet d'eau distillée et le liquide du pont est renouvelé par ouverture du robinet de l'ampoule à brome pendant quelques secondes.

L'emploi de ce dispositif permet de rendre négligeables les effets des phénomènes de diffusion aussi bien dans le sens liquide à titrer → pont que dans celui électrode de référence → pont. Toutefois, lorsqu'on laisse l'appareil au repos, il est préférable de vider le réservoir -9- et le pont -10- pour éviter l'appauvrissement en sels de l'électrode au calomel qui résulterait d'une diffusion de longue durée.

4. La cellule potentiométrique (fig. 2).

Elle est constituée par l'assemblage du bûcher de titrage contenant la solution issue de la minéralisation, de l'électrode d'argent préalablement formée, de l'électrode au calomel et de son pont de liaison et du système d'agitation.

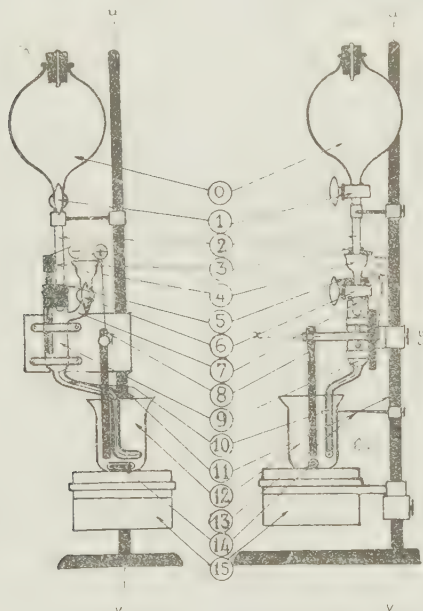


Fig. 2.

Le bûcher de titrage -12- utilisé pour les dosages du chlore ou du brome est en verre Pyrex, d'une capacité de 100 ml et de forme dite haute (diamètre : 5 cm). De telles dimensions permettent d'assurer une profondeur d'immersion suffisante de l'électrode d'argent, compte tenu du volume final de titrage admis ($V_f = 80$ ml).

L'ajustement de ce volume à la valeur constante V_f est facilité lors des dosages en série par l'emploi de bûchers moulés qui sont identiques entre eux; il suffit alors d'amener la surface libre du liquide au niveau de la pointe -13- solidaire du statif -11- et dont la hauteur a été réglée une fois pour toutes.

Le système d'agitation est constitué par un barreau de fer doux enrobé de verre -14- qui est entraîné par le champ d'un aimant tournant disposé dans le carter -15-. Pour éviter que ce champ induise une f. e. m. perturbatrice dans le circuit formé par l'électrode d'argent, la solution à titrer et le pont de liaison, il est nécessaire de le protéger par un blindage antimagnétique qui peut être simplement constitué par une tôle de fer doux percée d'un trou du diamètre du bûcher -12- que l'on place sur le carter -15-. L'agitation doit être effectuée aussi énergiquement que possible.

L'électrode d'argent -8- et le pont -10- sont immergés au maximum dans la solution à titrer. Ils y plongent verti-

calement non loin de la paroi latérale du bûcher -12-; il est particulièrement important que l'extrémité capillaire du pont soit située dans la zone de simple rotation du liquide et non pas dans la zone tourbillonnaire engendrée par l'agitation. On évite ainsi les effets des phénomènes de diffusion forcée, de cavitation ou d'émission de bulles gazeuses qui pourraient provoquer la coupure du pont de jonction.

La cellule qui vient d'être décrite permet des manipulations très rapides et élimine tout facteur de perturbation sensible des dosages potentiométriques.

5. L'appareillage de mesure.

Pour permettre d'effectuer les déterminations potentiométriques, la cellule est intercalée dans un circuit classique comportant un potentiomètre étalonné en opposition, un microampèremètre et un interrupteur.

Le microampèremètre, employé comme appareil de zéro, permet d'effectuer les opérations suivantes :

1° détermination, à l'aide du potentiomètre, de la f. e. m. d'une cellule-type dans les conditions d'équivalence.

2° introduction dans une cellule à titrer de la quantité nécessaire et suffisante de nitrate d'argent pour que la précédente f. e. m. soit atteinte.

Cette seconde opération est le titrage proprement dit; la position de l'aiguille du microampèremètre renseigne à chaque instant sur son état d'avancement.

L'égalité entre la f. e. m. de la cellule et la d. d. p. aux bornes du potentiomètre n'étant réalisée qu'au point d'équivalence, il en résulte, comme l'avait indiqué BELLAMY (1), qu'il est nécessaire de shunter le microampèremètre avec un rhéostat réglable; loin du point d'équivalence il permet d'ajuster la déviation de l'aiguille entre les limites de l'échelle graduée de l'instrument et d'éviter ainsi sa surcharge. Le microampèremètre ne fonctionne au maximum de sensibilité qu'au voisinage du point final, c'est-à-dire avec son shunt hors circuit (de résistance infinie).

Le passage d'un courant d'intensité non nulle dans la cellule, pendant le titrage, peut donner lieu à des phénomènes perturbateurs; ils sont éliminés par l'emploi d'un amplificateur électronique intercalé dans le circuit potentiométrique. J'ai abandonné l'amplificateur à courant continu décrit par BELLAMY (1) utilisé lors de mes premières recherches (18 b); l'importante dérive de zéro de cet appareil rend en effet son emploi difficile pour des travaux de microanalyse. J'emploie actuellement un potentiomètre comportant un amplificateur à courant alternatif dont le zéro est parfaitement stable (*). Un cadran gradué en millivolts permet de lire la d. d. p. aux bornes de ce potentiomètre de type classique, dont le tarage est effectué à l'aide d'un élément Weston.

La tension, somme algébrique de la f. e. m. de la cellule potentiométrique et de la d. d. p. du potentiomètre, est modulée par une lame oscillante puis appliquée sur le circuit d'entrée de l'amplificateur électronique à courant alternatif.

L'impédance de ce circuit doit être suffisamment élevée pour permettre :

1° d'éviter tout phénomène perturbateur dû au passage du courant dans la cellule potentiométrique.

2° d'employer l'électrode au calomel qui a été décrite et dont la résistance propre n'autorise pas l'utilisation dans un montage potentiométrique quelconque.

Le circuit de sortie de l'amplificateur comporte un redresseur de courant qui alimente le microampèremètre à shunt réglable.

La sensibilité et la stabilité propres du dispositif poten-

(*) Titrimètre JOUAN, Paris.

tiométrique doivent correspondre à la possibilité de détermination de variations de potentiels de l'ordre de grandeur du millivolt. Il n'est pas nécessaire de graduer l'appareil de mesure placé sur le circuit de sortie (du type microampèremètre ou millivoltmètre) en unités absolues.

IV. — Microdosage des ions Cl^- après minéralisation et mise en solution.

1. Volume final de titrage.

J'ai montré que la mise en œuvre de l'argentométrie potentiométrique par potentiels d'équivalence repérés nécessitait de définir et maintenir constant le volume final de titrage V_f .

En principe, la valeur de V_f peut être choisie arbitrairement; des considérations d'ordre pratique (volume des eaux de la solution obtenue après minéralisation, volume de la solution titrante) m'ont fait adopter $V_f = 80$ ml (*).

2. Burettes et solution titrante.

Pour effectuer les titrages, j'ai employé les burettes de microanalyse décrites dans les traités classiques tels que celui de Pregl-Roth (29 f). Elles ont une capacité de 10 ml, sont graduées en $1/50^\circ$ ml (ce qui permet d'estimer 0,01 ml) et délivrent des gouttes de 0,02 à 0,03 ml.

L'emploi de ce type de burette et de l'appareillage potentiométrique décrit précédemment, permet de doser des ions Cl^- à une goutte près d'une solution titrante de nitrate d'argent 0,01 N dans les conditions opératoires du présent travail.

La sensibilité potentiométrique au point d'équivalence est alors en effet de 2 à 3 millivolts par goutte de réactif titrant et la dispersion des valeurs expérimentales de la f. e. m. d'équivalence apparente représentée par le symbole $(E_{\text{Cl}})_e$ correspond à des écarts maxima de ± 1 millivolt.

3. Repérage de la f. e. m. d'équivalence apparente et titrage.

La f. e. m. d'équivalence est mesurée sur une cellule potentiométrique comportant une électrode d'argent formée dans le chlorure d'argent et une solution type définie par les caractéristiques suivantes :

a) teneur en sulfate de sodium équivalente aux 3 g de peroxyde de sodium employés lors d'une minéralisation effective.

b) acidité équivalente à celle d'une solution préparée pour un titrage, soit environ 2 gouttes d'acide sulfurique 15 N;

c) volume de 50 à 60 ml;

d) teneur en ions Cl^- exactement connue et équivalente à un volume v (voisin de 10 ml) de la solution titrante de nitrate d'argent 0,01 N.

Les ions Cl^- sont introduits sous forme de chlorure de potassium soit à l'état solide, en cristaux purs p.A., soit en solution titrée 0,01 N.

Pour réaliser les conditions d'équivalence, le réactif titrant est introduit lentement (2 à 3 ml/mn) dans la cellule, sous agitation énergique, jusqu'à concurrence d'environ ($v - 0,5$) ml; le volume de la solution type est alors ajusté, au repos, à $V_f = 80$ ml avec de l'eau distillée (**) [au niveau

(*) Un volume V_f trop faible est d'ailleurs nuisible à la reproductibilité des f.e.m. du fait de l'augmentation de la densité de la suspension des particules du précipité et de la diminution simultanée de la profondeur d'immersion de l'électrode d'argent; cet effet est déjà sensible pour $V_f = 50$ ml.

(**) Il n'est pas nécessaire d'ajuster ce volume avec précision. C'est ainsi que la croissance de V_f de 50 à 80 ml n'entraîne qu'une augmentation de quelques millivolts de $(E_{\text{Cl}})_e$, ce qui correspond à une erreur de une à deux gouttes de réactif titrant.

de la pointe-13 (fig. 2)]; l'addition de la solution de nitrate d'argent est ensuite poursuivie, goutte à goutte, de façon que le volume total consommé égale exactement v ml. Il en résulte une précipitation complémentaire de chlorure d'argent qui permet le rétablissement rapide des équilibres susceptibles d'avoir été perturbés par la dilution.

Le circuit potentiométrique est fermé et le potentiomètre réglé de façon que le microampèremètre indique zéro à sensibilité maximum. La lecture de l'alidade graduée du potentiomètre fournit alors la valeur $(E_{\text{Cl}})_e$ de la f. e. m. cherchée. A l'instar de KOLTHOFF (14) je l'ai dénommée f. e. m. d'équivalence « apparente » car sa valeur numérique n'est rigoureusement définie que pour un montage donné. Elle inclut, en effet, une d. d. p. de contact entre le pont liquide et la solution à titrer qui dépend de ce montage particulier. Tout changement d'appareillage nécessitera donc une nouvelle détermination; avec l'un d'entre eux j'ai obtenu $(E_{\text{Cl}})_e = 266 \pm 1$ millivolts, valeur que je fournis à titre purement indicatif. Cette f.e.m. doit d'ailleurs être déterminée périodiquement afin de contrôler l'état des électrodes.

Pour tout dosage ultérieur, le potentiomètre est réglé une fois pour toutes à la valeur $(E_{\text{Cl}})_e$. Les titrages proprement dits sont alors effectués suivant un protocole quasi identique au précédent.

La solution type est remplacée par la solution à titrer issue de la minéralisation préalable de l'échantillon soumis à l'analyse. Pendant la première phase du titrage, la sensibilité du microampèremètre est augmentée progressivement de sa valeur minimum à sa valeur maximum de façon que l'aiguille indicatrice reste toujours au voisinage de sa plus grande déviation; lorsque le shunt de sensibilité est à bout de course, l'introduction du réactif titrant est suspendue pour permettre la dilution à $V_f = 80$ ml; il ne manque à ce moment que quelques dixièmes de ml de la solution de nitrate d'argent pour atteindre le point final de titrage; ils sont déterminés avec précision par addition goutte à goutte du réactif jusqu'à ce que l'aiguille du microampèremètre indique zéro. Si v ml est le volume total de nitrate d'argent 0,01 N consommé et μ mg la prise d'essai analytique, la teneur en chlore à déterminer se calcule d'après la formule suivante :

$$\text{Chlore } \% = 35,457 \frac{v}{\mu}$$

La prise d'essai courante, de l'ordre de grandeur de 5 mg, peut être augmentée sans inconvénient jusqu'à une trentaine de milligrammes pour les déterminations de très faibles teneurs en chlore. Le volume v doit rester en principe inférieur ou au plus égal à la capacité d'une burette de microanalyse, soit 10 ml, mais cette limite ne présente pas un caractère absolu. La limite inférieure de la quantité d'ions Cl^- qu'il est possible de doser est, au contraire, imposée par les conditions du titrage.

C'est ainsi qu'en l'absence de tous ions halogènes l'expérience montre qu'il faut cependant introduire 0,15 à 0,20 ml de réactif titrant dans une cellule potentiométrique type pour atteindre la f.e.m. d'équivalence $(E_{\text{Cl}})_e$ (la f.e.m. passe alors d'environ 210-230 à 266 millivolts).

Il est cependant possible, dans la pratique, de réduire cette limite inférieure au volume d'une goutte de réactif titrant (0,03 ml) qui définit la limite de sensibilité de la technique mise en œuvre : à cette fin il suffit d'introduire dans la solution examinée, avant titrage, un volume δv exactement mesuré d'une solution de chlorure de potassium 0,01 N supérieur à 0,2 ml, et de le retrancher ultérieurement du volume total ($v + \delta v$) de réactif titrant consommé avant d'effectuer les calculs d'analyse.

Le domaine d'application du microdosage du chlore est alors défini par la double inégalité :

$$0,03 < v \leq (10 - \delta v) \text{ (ml de nitrate d'argent 0,01 N)}$$

soit encore, si $\delta v = 0,5$ ml par exemple et si m mg représente

la masse de chlore à doser :

$$0,01 < m \leq 3,37 \text{ (mg de chlore)}.$$

4. Résultats.

L'application de la méthode qui vient d'être décrite à l'analyse d'une série de composés organiques chlorés m'a permis d'obtenir les résultats reportés dans le tableau I.

Ils montrent que pour des teneurs en chlore variant de 10 à 88 % (pentachloréthane) les erreurs globales absolues η_i commises sur la détermination des teneurs centésimales restent sensiblement comprises entre les limites de $\pm 0,2$ % classiques en microanalyse organique. L'erreur moyenne $\eta = \sum \eta_i / n$ est voisine de 0,15 %. Les écarts sont sensiblement plus grands dans le cas de l'hexachloréthane; ce composé, dont la teneur en chlore est exceptionnellement

élevée, constitue d'ailleurs un cas extrême. Si toutefois l'attention est portée sur les erreurs relatives, la comparaison aux résultats des autres déterminations reste des plus satisfaisantes.

V. — Microdosage des ions Br^- après minéralisation et mise en solution.

1. Mode opératoire.

Le mode opératoire décrit pour le microdosage des ions Cl^- pourrait être appliqué purement et simplement à celui des ions Br^- . Mais le facteur de calcul défavorable dû à la masse atomique élevée du brome nécessiterait alors d'augmenter la prise d'essai pour ne pas élever les limites des erreurs absolues.

TABLEAU I.

Substance analysée	Prise d'essai mg	Nitrate d'argent 0,01 N ml	Chlore %		Erreur absolue
			Trouvé	Calculé	
Acide chloro-8 benzo-6,7 phényl-2 cinchoninique.....	5,509	1,67	10,74	10,62	+ 0,12
	4,649	1,44	10,98		+ 0,36
α -chloro naphtisatine.....	7,473	3,26	15,46	15,30	+ 0,16
	9,090	3,89	15,17		— 0,13
Chloro-9 aza-1 anthracène.....	8,576	3,95	16,33	16,59	— 0,26
	8,256	3,87	16,60		+ 0,01
Chloro acétanilide.....	9,039	5,36	21,02	20,94	+ 0,08
	7,836	4,61	20,88		— 0,06
	8,251	4,85	20,84		— 0,10
	8,606	5,05	20,80		— 0,14
Chlorobenzène.....	6,127	5,46	31,61	31,55	+ 0,06
	7,079	6,25	31,35		— 0,20
Acide dichloro phénoxyacétique.....	8,288	7,45	31,87	32,06	— 0,19
	8,969	8,10	32,02		— 0,04
	6,370	5,73	31,90		— 0,16
Acide dichloro-2,4 benzoïque.....	5,552	5,82	37,17	37,12	+ 0,05
	8,093	8,48	37,15		+ 0,03
Polychlorure de vinyle.....	5,126	8,25	57,07	56,8	+ 0,27
	4,126	6,45	57,05		+ 0,25
	4,614	7,40	56,87		+ 0,07
Hexachlorocyclohexane.....	4,757	9,78	72,92	73,14	— 0,22
	5,963	12,24	72,80		— 0,34
Pentachloréthane.....	11,318	27,98	87,66	87,63	+ 0,03
	6,152	15,24	87,84		+ 0,21
Hexachloréthane.....	5,713	14,53	90,18	89,86	+ 0,32
	2,752	6,83	89,29		— 0,57

On peut heureusement lever cette objection en utilisant une solution titrante plus diluée de nitrate d'argent. La valeur du produit de solubilité S_{AgBr} ($10^{-12,13}$) étant nettement inférieure à celle de S_{AgCl} ($10^{-9,7}$), il en résulte que la sensibilité potentiométrique du titrage des ions Br^- doit être notablement plus élevée que celle des ions Cl^- . En fait, l'expérience montre qu'elle est d'environ 1,5 à 2 millivolts par 0,01 ml de nitrate d'argent 0,002 N, soit 7,5 à 10 fois la sensibilité potentiométrique relative aux ions Cl^- . L'emploi effectif de réactif titrant 0,002 N permet en outre d'abaisser l'ordre de grandeur des masses des prises d'essai à 2 — 3 mg. Une dilution plus grande du réactif titrant orienterait vers une nouvelle diminution de ces masses impliquant alors la nécessité d'améliorer la précision des pesées et d'aborder le domaine de l'ultramicroanalyse.

En définitive, le mode opératoire décrit pour le repérage des f.e.m. d'équivalence et le titrage des ions Cl^- est applicable dans le cas des ions Br^- sous réserve des 3 conditions suivantes :

a) Remplacement du chlorure de potassium par le bromure de potassium lors de la détermination de la f.e.m. d'équivalence.

b) Emploi d'une électrode d'argent formée dans le bromure d'argent.

c) Emploi d'une solution titrante de nitrate d'argent et d'une solution type de bromure de potassium 0,002 N.

Avec l'appareillage potentiométrique déjà utilisé dans le cas du chlore, j'ai déterminé pour la f.e.m. d'équivalence apparente une valeur $(E_{\text{Br}})_e = 197 \pm 3$ millivolts que je fournis à titre purement indicatif.

Après chaque addition de nitrate d'argent au voisinage du point équivalent, il faut attendre quelques secondes la stabilisation de l'aiguille du microampèremètre alors qu'elle était quasi instantanée dans le cas du chlore : le potentiel de l'électrode d'argent commence, en effet, par croître, puis décroît lentement jusqu'à une valeur stable ; tout se passe comme s'il y avait d'abord sursaturation de la solution en bromure d'argent (croissance du potentiel) suivie d'une précipitation de ce sel jusqu'à ce que la saturation soit atteinte (décroissance du potentiel).

Si μ mg est la masse de la prise d'essai de la substance soumise à l'analyse et ν ml le volume total de nitrate d'argent 0,002 N introduit dans la cellule potentiométrique, la teneur en brome cherchée se calcule par la formule suivante :

$$\text{Brome } \% = 15,983 \frac{\nu}{\mu}$$

Comme dans le cas des ions Cl^- , la limite inférieure de la quantité d'ions Br^- qu'il est possible de doser devrait être déterminée par la quantité de réactif titrant qu'il faut introduire dans une cellule potentiométrique type exempte d'halogènes pour porter sa f.e.m. de sa valeur initiale à sa valeur d'équivalence.

L'expérience montre que si l'on emploie une électrode formée dans le bromure d'argent cette valeur initiale est sensiblement égale à la valeur d'équivalence à ± 5 millivolts près environ mais qu'elle est abaissée d'une quinzaine de millivolts par la présence d'une seule goutte (0,025 ml) de bromure de potassium 0,002 N dans la solution type.

On peut en conclure que la quantité minimum d'ions brome que l'on peut doser (le volume final de titrage étant $V_f = 80$ ml) est d'un ordre de grandeur équivalent à 0,03 ml de réactif titrant 0,002 N.

Le domaine d'application du microdosage du brome est donc défini par la double inégalité

$$0,03 < \nu \leq 10 \text{ (ml de nitrate d'argent 0,002 N)}$$

soit encore si m mg est la masse de brome à déterminer

$$0,05 < m \leq 1,6 \text{ (mg de brome).}$$

La limite supérieure ne correspond en fait qu'à la capacité de la burette de microanalyse, elle peut être dépassée sans autre inconvénient que l'augmentation de l'erreur commise sur la détermination de ν .

2. Résultats.

L'application de cette méthode de dosage à l'analyse d'une série de dérivés organiques m'a permis d'obtenir les résultats reportés dans le tableau II (18 b).

Les erreurs absolues η_i commises sur la détermination des teneurs centésimales sont, en général, sensiblement inférieures aux limites classiques ; l'erreur absolue moyenne $\eta = \Sigma |\eta_i|/n$ est en effet voisine de 0,1 %. L'augmentation de la sensibilité du dosage potentiométrique permet donc de doser le brome avec plus de précision que le chlore, malgré l'abaissement notable de la masse moyenne des prises d'essai.

VI. — Microdosage des ions I^- après minéralisation, mise en solution et réduction par le sulfate d'hydrazine des ions IO_3^- .

1. Etudes préliminaires.

J'ai antérieurement décrit (18 a) (18 b) un mode opératoire du microdosage des ions I^- qui, à quelques détails près, est identique à celui des ions Br^- . La solution titrante était du nitrate d'argent 0,002 N et le volume final de titrage 80 ml.

Mais la mise en pratique courante de ce dosage montra que si les résultats obtenus par un microanalyste averti étaient excellents, ils devenaient beaucoup plus incertains lorsque l'exécutant était moins expérimenté.

J'ai donc été conduit à poursuivre mes travaux sur le microdosage de l'iode malgré quelques améliorations apportées à la technique décrite.

Mon attention s'est tout d'abord portée sur les valeurs expérimentales anormalement élevées de la f.e.m. d'équivalence $(E_i)_e$ qui sont comprises entre 160 et 190 millivolts environ. Les formules classiques permettent, en effet, de calculer le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode au calomel dans les conditions de précipitation stoechiométrique de l'iodure d'argent. Si l'on néglige la force ionique de la solution et sa d.d.p. de contact avec le pont de liaison de l'électrode au calomel on trouve

$$(E_i)_e \text{ calc.} = 80 \text{ millivolts.}$$

Cette f.e.m. diffère de plus de 80 millivolts de celle qui a été déterminée expérimentalement. Un tel écart ne peut être attribué à une simplification excessive du calcul de $(E_i)_e$ calc. car les valeurs de $(E_{\text{Cl}})_e$ calc. et $(E_{\text{Br}})_e$ calc. établies sur la base des mêmes hypothèses simplificatrices ne diffèrent des valeurs expérimentales correspondantes que de quelques millivolts.

Or I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE (16) ont signalé l'adsorption des ions I^- par les précipités d'iodure d'argent à froid ; cette éventualité permettrait d'expliquer simplement la valeur trop élevée de la f.e.m. $(E_i)_e$ par la présence lors de sa détermination d'un excès d'ions Ag^+ dans la solution. Elle ferait également comprendre l'incertitude des résultats obtenus puisque le dosage « à froid » devrait nécessairement comporter une compensation plus ou moins équilibrée entre une erreur négative due à l'adsorption des ions I^- et une erreur positive due au dépassement des conditions d'équivalence vraie dans la solution.

TABLEAU II.

Substance analysée	Prise d'essai mg	Nitrate d'argent 0,002 N ml	Brome %		Erreur absolue
			Trouvé	Calculé	
Bromo-1 diphényl-2,3 indène.....	4,347	6,25	22,97	23,01	— 0,04
	5,452	7,82	22,92		— 0,08
Acide parabromobenzoyl-propionique.....	5,710	11,12	31,12	31,08	+ 0,04
	4,500	8,75	31,07		— 0,01
Bromocamphre.....	6,897	14,88	34,48	34,57	— 0,09
	7,619	16,35	34,30		— 0,27
	3,579	7,72	34,47		— 0,10
Amino-6 bromo- α tétraline.....	6,651	14,68	35,27	35,34	— 0,07
	5,003	11,03	35,23		— 0,11
	3,195	7,05	35,26		— 0,08
Acide parabromobenzoïque.....	3,347	8,40	40,01	39,75	+ 0,26
	4,377	10,91	39,89		+ 0,14
Bromo-4 orthoxylène.....	6,615	17,84	43,10	43,18	— 0,08
	7,675	20,75	43,21		+ 0,03
	3,517	9,50	43,17		— 0,01
Dibromochalcone.....	6,470	17,58	43,42	43,44	— 0,02
	5,285	14,30	43,24		— 0,20
	2,794	7,57	43,30		— 0,14
Dibromo-9,10 anthracène.....	4,832	14,38	47,46	47,56	0
	2,690	7,98	47,41		— 0,15
	4,095	12,14	47,38		— 0,18
Bromobenzène.....	2,295	7,28	50,69	50,90	— 0,21
	3,119	9,91	50,78		— 0,12

Il apparaît d'autre part que le phénomène d'adsorption dépend non seulement de la concentration des ions adsorbables, mais aussi de la température de titrage, comme l'ont montré les mêmes auteurs.

En fait, si l'on augmente simultanément le volume V_f et la température T de la solution soumise à l'analyse en les portant respectivement à 200 ml et au moins à 70° C, on peut faire les constatations suivantes :

a) la f.e.m. d'équivalence $(E_1)_e$ est abaissée d'une quarantaine de millivolts et se rapproche ainsi de la valeur fournie par les calculs théoriques,

b) la croissance de la f.e.m. de la cellule est beaucoup plus progressive pendant la dernière partie du titrage,

c) la sensibilité potentiométrique apparente dans les conditions d'équivalence est réduite de plus de moitié,

d) les équilibres ioniques accompagnant la précipitation d'iodure d'argent s'établissent très rapidement alors qu'ils n'étaient atteints que très lentement à froid.

Tous ces effets semblent résulter d'une rétrogradation du phénomène d'adsorption des ions I^- par le précipité d'iodure d'argent.

Ils apportent en outre l'avantage de rendre plus aisée la mise en œuvre de la méthode des potentiels repérés en atténuant la croissance excessive et brutale des potentiels au voisinage du point final de titrage.

Les effets conjugués de l'élévation de la température et du volume final de titrage semblent donc favorables à l'amélioration de la technique de microdosage des ions I^- .

Il reste cependant à déterminer les limites qu'il convient d'imposer aux variations de la température pour assurer la reproductibilité des f.e.m. $(E_1)_e$.

A cette fin j'ai déterminé ces f.e.m. sur deux séries de cellules types respectivement portées aux températures de $(70 \pm 1)^\circ \text{C}$ et 78°C (tableau III).

Les données du tableau III montrent que pour chaque température considérée le domaine de dispersion des f.e.m. d'équivalence apparentes s'étend entre de larges limites. Il apparaît, en outre, que les deux domaines de dispersion à 70° et 78° C possèdent une très importante partie commune dans laquelle sont situées les valeurs moyennes des f.e.m. d'équivalence à ces deux températures.

Du point de vue pratique il en résulte qu'une variation de la température finale sera sans effet sensible sur le résultat du titrage si elle est limitée à quelques degrés.

TABLEAU III.

Températures finales de titrage : °C	(70 ± 1)	78
F.e.m. d'équivalence apparentes (millivolts)	124	106
	117	90
	140	103
	104	132
Moyennes	121	108

Une telle condition étant très facile à respecter, on en conclut qu'il est définitivement souhaitable d'adopter la technique « à chaud » pour le microdosage de l'iode. A la lumière des précédentes études, j'ai pu effectivement mettre au point un nouveau protocole de titrage.

2. Titrage « à chaud » — Mode opératoire — Résultats.

La cellule potentiométrique devant être chaude dès le début du titrage, il est commode de la préparer comme il est indiqué ci-après afin d'éviter toute manipulation inutile.

La solution encore bouillante obtenue après dissolution de la masse d'attaque de la substance organique par le peroxyde de sodium est neutralisée par l'acide sulfurique

date ou d'iode de potassium en cristaux purs p. A. ou en solution titrée (*).

Dans tous les cas, la solution chaude est diluée à environ 190 ml avec de l'eau distillée bouillante. Les ions IO^- sont alors éventuellement réduits en ions I^- par addition de 100 mg de sulfate d'hydrazine qu'on laisse réagir pendant 15 mn à la température du bain-marie bouillant.

Au sortir du bain-marie, la solution sert à constituer immédiatement une cellule potentiométrique que l'on complète par un thermomètre à mercure gradué en degrés. Le bécher de titrage est placé sur la platine chauffante d'un agitateur magnétique réglé pour que la température finale de titrage soit comprise entre 70° C et 90° C environ; ce dispositif simple permet d'assurer la constance de la température choisie à quelques degrés près avec une approximation suffisante.

Avec la cellule ainsi préparée la conduite des opérations de détermination des f.e.m. d'équivalence ou de titrage est semblable à celle qui a été décrite dans le cas du chlore.

En général, la f.e.m. initiale de la cellule potentiométrique est de signe contraire à celui de la f.e.m. d'équivalence, on commence alors le titrage après avoir réglé le potentiomètre à une d. d. p. d'approche nulle et inversé ses connections avec la cellule. La fin du titrage se poursuit ensuite après rétablissement des connections normales jusqu'à ce que la f.e.m. d'équivalence apparente (E_e) soit atteinte.

Si, dans ces conditions, μ mg est la masse de la prise d'essai de la substance soumise à l'analyse (2 à 3 mg environ) et v ml le volume total de nitrate d'argent 0,002 N introduit dans la cellule potentiométrique, la teneur en iode cherchée se calcule d'après la formule

$$\text{Iode } \% = 25,384 \frac{\mu}{v}$$

TABLEAU IV.

Substance analysée	Prise d'essai mg	Nitrate d'argent 0,002 N ml	Iode %		Erreur absolue
			Trouvé	Calculé	
<i>p</i> -bromo <i>p'</i> -iodobenzoylaniline.....	5,700	7,09	31,57	31,56	+ 0,01
	5,341	6,64	31,56		0
N ((<i>p</i> -iodophényl) <i>p</i> -chlorobenzoylamide.....	3,041	4,25	35,47	35,49	— 0,02
	3,401	4,72	35,23		— 0,26
Diiododiphényltrichloréthane	3,190	5,94	47,27	47,23	+ 0,04
	2,904	5,37	46,93		— 0,30
Iodoxybenzène.....	2,361	5,00	53,75	53,77	— 0,02
	2,706	5,72	53,66		— 0,11
Iodure de tétraméthylammonium.....	2,216	5,52	63,23	63,12	+ 0,11
	2,002	4,97	63,03		— 0,09
Nitrobenzène diiodé.....	2,841	7,59	67,81	67,70	+ 0,11
	3,484	9,33	67,97		+ 0,27

15 N puis acidifiée avec environ 1 ml de cet acide.

S'il s'agit d'une solution type à étudier ou destinée au repérage des f.e.m. d'équivalence, on peut ou bien suivre ce mode opératoire, ou bien partir d'une solution mère de sulfate de sodium que l'on étend et acidifie. L'iode est ensuite introduit sous forme d'une quantité connue d'io-

(*) Il est avantageux de déterminer la f.e.m. d'équivalence sur une cellule contenant initialement 10 ml d'une solution d'iodate de potassium 0,002 N et 1 ml d'une solution de bromure de potassium 0,002 N. Cette f.e.m. dont le domaine de dispersion est relativement étroit peut être utilisée pour le titrage des ions I^- en l'absence ou en la présence des autres ions halogènes (cf. Deuxième partie).

Il est remarquable que la f.e.m. initiale d'une cellule type, à chaud, et en l'absence d'ions halogènes, soit en général supérieure à la valeur moyenne de la f.e.m. d'équivalence apparente (E_i), mais située dans son domaine de dispersion. Suivant les cas, il est nécessaire d'introduire 0 à 0,06 ml d'une solution d'iodure de potassium 0,002 N dans cette cellule pour abaisser sa f.e.m. initiale à la valeur moyenne (E_i).

Il n'est donc pas recommandable de titrer une quantité d'ions I^- équivalente à un volume de nitrate d'argent inférieur à 0,06 ml; j'ai vérifié par contre que si ce volume atteint 0,10 ml le dosage peut être effectué avec la précision habituelle.

Il est cependant possible, dans la pratique, comme dans le cas du chlore, de réduire cette limite inférieure au volume d'une goutte de réactif titrant, soit environ 0,03 ml; à cette fin il suffit d'introduire dans la solution examinée, avant titrage, un volume δv exactement mesuré d'une solution d'iodure de potassium 0,002 N supérieur ou égal à 0,1 ml et de le retrancher ultérieurement du volume total ($v + \delta v$)

de réactif titrant consommé avant d'effectuer les calculs d'analyse.

Le domaine d'application du microdosage de l'iode est alors défini par la double inégalité

$$0,03 \leq v \leq (10 - \delta v) \text{ (ml de nitrate d'argent 0,002 N)}$$

soit encore sensiblement si $\delta v = 0,1$ ml et m mg est la masse d'iode à déterminer :

$$0,008 < m \leq 2,5 \text{ (mg d'iode)}$$

La limite supérieure indiquée n'est d'ailleurs pas absolue, elle correspond simplement à la capacité de la burette de microanalyse.

J'ai réuni dans le tableau IV, de la page 17, les résultats de microdosages de l'iode par la technique « à chaud ». L'erreur absolue moyenne $\eta = \Sigma |\eta_i|/n$ est voisine de 0,10 %, résultat d'autant plus remarquable que la masse atomique de l'iode est très élevée.

DEUXIÈME PARTIE

Microdosage du chlore, du brome et de l'iode en associations binaires ou ternaire dans les composés organiques.

I. — Sur les mélanges d'ions Br^- et Cl^- .

Dans le cadre de mes recherches actuelles, le problème des microdosages du brome et du chlore simultanément présents dans un composé organique se limite à celui des mélanges d'ions Br^- et Cl^- dans les conditions particulières qui résultent de la minéralisation par le peroxyde de sodium.

Différentes techniques sont susceptibles d'être utilisées à cette fin; je les ai évoquées dans une publication antérieure (20) mais seule l'argentométrie potentiométrique retiendra ici mon attention.

L'introduction progressive de nitrate d'argent dans une solution d'ions Br^- et Cl^- ne donne pas lieu aux précipitations successives de bromure et de chlorure d'argent que la simple considération des produits de solubilité de ces deux sels permettrait de prévoir: le précipité initial n'est das en effet constitué par du bromure d'argent pur car il

entraîne toujours une certaine proportion de chlorure d'argent (5, 10, 13, 16, 17, 31, 36). Ainsi, bien qu'il demeure possible de déterminer la quantité de nitrate d'argent équivalente à la totalité des deux halogènes, il n'existe plus, par contre, de *point équivalent* intermédiaire correspondant au dosage du brome.

Différents moyens permettent de pallier cet inconvénient à l'échelle macroanalytique avec un succès plus ou moins grand (10, 11, 24b, 30), mais ils sont tous associés à la mise en œuvre de l'argentométrie potentiométrique classique dont l'emploi est prohibé dans le présent travail par défaut de sensibilité.

La détermination du point final de titrage du brome avec un réactif 0,01 N a pu cependant être effectuée par WINTERINGHAM, BRIDGES et HARRISSON (33) mais les résultats obtenus par ces auteurs étaient irréguliers et insuffisamment précis.

Pour résoudre le problème du microdosage du brome de façon satisfaisante, j'ai essayé d'adapter au dosage des

mélanges chlore-brome la méthode des potentiels repérés décrite dans la première partie de ce travail.

En ce qui concerne la somme des halogènes, j'ai vérifié qu'il suffisait d'appliquer purement et simplement le mode opératoire du microdosage du chlore seul qui, en particulier, comporte un réactif titrant 0,01 N.

Quant au dosage du brome avec du nitrate d'argent 0,002 N il donne lieu aux anomalies attendues. C'est ainsi qu'il n'est plus possible d'adopter une f. e. m. d'équivalence apparente car sa valeur mesurée peut varier de plusieurs dizaines de millivolts suivant la composition du mélange chlore-brome. Si inversement on arrête le titrage à la f. e. m. d'équivalence apparente $(E_{Br})_e$ déterminée en l'absence de chlore, le volume du réactif consommé u' excède le volume équivalent u d'une quantité ε_{Br} variable avec la composition de la solution.

Il apparaît que le volume u' pourrait être utilisé pour le microdosage du brome s'il était possible de lui faire subir une correction précise et reproductible égale à ε_{Br} et prévisible en fonction des résultats analytiques.

Or ε_{Br} varie en fonction de trois paramètres caractérisant la solution d'ions halogènes :

- 1) le volume final de titrage V_f (*);
- 2) la quantité d'ions Cl^- (ou composition de la solution)
- 3) la quantité d'ions Br^- (en ions halogènes).

L'écart ε_{Br} est d'autant plus faible que le volume V_f est plus grand, toutes autres conditions de la solution étant égales d'ailleurs; il s'ensuit que l'on a intérêt à donner à ce volume une valeur aussi élevée que possible qui doit cependant rester compatible avec la possibilité d'application de la méthode des potentiels repérés par conservation d'une sensibilité potentiométrique suffisante; l'expérience devra donc déterminer le choix de V_f .

Sous réserve de maintenir la constance de ce premier paramètre, l'écart ε_{Br} est en outre reproductible et ne dépend que des quantités d'ions Br^- et Cl^- en présence dans la solution à titrer. Si ces quantités sont respectivement exprimées par les volumes u et v de réactif titrant 0,002 N équivalents aux ions Br^- et Cl^- , il doit alors exister une expression mathématique de la forme $\varepsilon_{Br} = \Phi(u, v)$ ml, que j'ai tout d'abord essayé d'établir sur la base de considérations théoriques.

Une formule de correction avait déjà été calculée et appliquée par FLOOD et BRUN (9, 10) en macroanalyse, dans le cas où le point final de titrage du brome en présence de chlore est assimilé au point d'inflexion correspondant de la courbe d'argentométrie potentiométrique. A l'instar de ces auteurs, j'ai admis en premier lieu la précipitation de cristaux mixtes, homogènes ou hétérogènes, de bromure et de chlorure d'argent et, partant des mêmes équations fondamentales, j'ai pu établir les deux expressions suivantes de ε_{Br} .

a) dans l'hypothèse de la précipitation de cristaux mixtes homogènes :

$$\varepsilon_{Br} = \frac{v - u}{S - 1} \left(\frac{u}{(u_s)_e} - \frac{1}{S - 1} \right) \frac{ml}{(v - u)}$$

b) dans l'hypothèse de la précipitation de cristaux mixtes hétérogènes :

$$\varepsilon_{Br} = \frac{v}{S} \left[1 + \frac{1}{\log_{10} e} \log_{10} \left(\frac{u}{(u_s)_e - \frac{v}{S - 1}} \right) \right] ml$$

(*) L'écart ε_{Br} dépend en réalité de la force ionique de la solution; or on a montré que cette grandeur est elle-même fonction de la quantité totale de sel dissous et du volume final V_f . La première de ces variables a été fixée une fois pour toutes; seul le volume V_f reste susceptible d'un ajustement expérimental; c'est pourquoi il est cité comme paramètre au lieu de la force ionique.

équations dans lesquelles S est le rapport des produits de solubilité classiques du chlorure et du bromure d'argent et $(u_s)_e$ le volume d'une solution 0,002 N d'ions Br^- équivalent à la quantité de ces ions restant en solution au point final de titrage du brome en l'absence de chlore ($v = 0$).

La première formule peut être éliminée *a priori* car elle implique la proportionnalité de ε_{Br} à u qui est infirmée par l'expérience. Quant à la seconde formule, elle ne permet pas de calculer des valeurs numériques constantes des grandeurs S et $(u_s)_e$ sur la base des valeurs de ε_{Br} déterminées expérimentalement (tableau VII); elle doit donc être également éliminée.

Certains auteurs (6, 33) ont imputé les anomalies de titrage à l'adsorption du chlorure d'argent par le bromure d'argent mais dans notre propre cas cette hypothèse ne supporte pas l'examen car elle donne lieu, comme la précipitation de cristaux mixtes homogènes, à la proportionnalité de ε_{Br} à u .

J'ai finalement envisagé la simultanéité des deux phénomènes d'adsorption et de précipitation de cristaux mixtes hétérogènes en donnant à S et $(u_s)_e$ les valeurs numériques résultant de l'application des formules classiques, mais cette hypothèse ne m'a pas non plus permis d'établir une formule représentative des valeurs expérimentales de ε_{Br} .

Il me restait donc à rechercher une expression empirique de $\Phi(u, v)$.

Pour que cette éventuelle expression devint facilement exploitable, il convenait toutefois d'y remplacer les variables u et v , inconnues du problème, par les données fournies par l'analyse, c'est-à-dire les volumes de réactif titrant s équivalent à la somme des halogènes et u' consommé au point final de titrage du brome qui sont liés aux inconnues par les relations simples

$$\begin{aligned} s &= u + v \quad ml \\ u' &= u + \varepsilon_{Br} \quad ml \end{aligned}$$

Si par raison de symétrie on substituait en outre à s une nouvelle variable $v' = s - u' = v - \varepsilon_{Br}$ ml, on pouvait écrire les équations représentant la loi de variation de ε_{Br} sous la forme générale :

$$\varepsilon_{Br} = \Phi[(u' - \varepsilon_{Br}), (v' + \varepsilon_{Br})] \quad ml$$

Il venait ainsi de nouvelles expressions :

$$\varepsilon_{Br} = F(u', v') \quad ml$$

qui, si elles étaient explicites, pouvaient être directement utilisées par l'analyste. La connaissance de u' et de v' permettait alors le calcul de ε_{Br} et par suite celui des volumes $u = u' - \varepsilon_{Br}$ ml et $v = v' + \varepsilon_{Br}$ ml fournissant ainsi la solution du problème de la microanalyse des mélanges chlore-brome.

La recherche des expressions $\varepsilon_{Br} = F(u', v')$ ml nécessitait d'établir en premier lieu un tableau de valeurs numériques de base de ε_{Br} pour des mélanges $u-v$ connus. Ce travail a été effectué dans un domaine de prospection caractérisé par les doubles inégalités :

$$\begin{aligned} 0 &< u \leq 10 \text{ ml de réactif } 0,002 \text{ N} \\ 0 &< v \leq 10 \text{ ml de réactif } 0,002 \text{ N} \end{aligned}$$

C'est le domaine microanalytique courant qui couvre l'étude de tous les produits définis pour lesquels u et v sont généralement entre eux dans un rapport simple et de faible valeur.

Si les résultats u' et v' des déterminations analytiques conduisent à des volumes u et v extérieurs à ce domaine, leur interprétation est subordonnée à la détermination expérimentale préalable de ε_{Br} sur des mélanges connus $u-v$ dont l'identité avec le mélange inconnu peut être réalisée par approximations successives. Le recours à ce

long processus analytique peut être cependant rendu exceptionnel par la délimitation de domaines d'extrapolation satisfaisante des formules $\varepsilon_{Br} = F(u', \rho')$ ml.

L'établissement des valeurs expérimentales de ε_{Br} , des formules empiriques correspondantes $\varepsilon_{Br} = F(u', \rho')$ ml et de leurs domaines d'extrapolation, sont les objets des paragraphes suivants.

II. — Détermination de la correction ε_{Br} de titrage des ions Br^- .

1. Domaine microanalytique: $0 < u \leq 10$ ml $0 < \rho \leq 10$ ml

L'étude expérimentale de la correction ε_{Br} a été effectuée sur des séries de solutions types préparées d'après le mode opératoire déjà décrit pour la détermination des f.e.m. d'équivalence apparentes (1^{re} partie). La teneur en ions Br^- et Cl^- de chacune d'entre elles est définie par l'introduction de volumes u et ρ de solutions titrées 0,002 N de bromure de potassium et de chlorure de potassium.

Les cellules potentiométriques comportent, comme pour le dosage du brome seul, une électrode indicatrice d'argent formée dans le bromure d'argent, dont la formation n'est pas altérée si l'addition de réactif titrant est arrêtée dès que la f.e.m. d'équivalence du brome seul est atteinte.

Les influences de la valeur du volume final de titrage V_f et de la composition du mélange (u, ρ) sur l'écart

$$\varepsilon_{Br} = (u' - u) \text{ ml}$$

sont examinées ci-après.

A. Effet de la valeur du volume final V_f sur l'écart ε_{Br} et sur les conditions de titrage.

Cet effet apparaît clairement par comparaison des valeurs de ε_{Br} déterminées sur deux séries de cellules ($u = 10, \rho = 10$) de compositions salines identiques et ne différant que par le volume final de titrage V_f (tableau V); il est d'autant plus intense que V_f est plus faible.

TABLEAU V.

Volume final de titrage V_f ml	$\varepsilon_{Br} = u' - u$ ml
80	1,20 — 1,18
200	0,68 — 0,66 — 0,66 — 0,70

L'expérience permet en outre les observations suivantes :

1) pour la cellule (10 — 10) considérée, la stabilisation de la f.e.m. finale, lors de l'addition des dernières gouttes de réactif titrant, nécessite une attente d'environ 5 mn lorsque $V_f = 80$ ml et d'une vingtaine de secondes seulement lorsque $V_f = 200$ ml.

2) la sensibilité potentiométrique en fin de titrage est encore de l'ordre de grandeur de 1,5 millivolt par goutte de réactif titrant (0,025 ml) pour $V_f = 200$ ml, valeur juste compatible avec la technique et l'appareillage mis en œuvre.

Ces résultats m'ont incité à adopter définitivement le volume $V_f = 200$ ml pour toutes les déterminations expérimentales ultérieures.

B. Effet de la composition du mélange $u-\rho$ sur l'écart ε_{Br} .

J'ai rassemblé dans le tableau VI à double entrée les valeurs expérimentales des écarts $\varepsilon_{Br} = u' - u$ ml déterminées pour un ensemble de mélanges $u-\rho$ appartenant au domaine microanalytique ainsi que leurs valeurs moyennes ε_m ml.

Pour tout couple de valeurs (u, ρ) on constate que les

différences existant entre les valeurs expérimentales extrêmes de ε_{Br} ne dépassent pas en général 0,02 à 0,03 ml, soit sensiblement l'ordre de grandeur de la dispersion observée pour les résultats du titrage simple d'ions Br^- en l'absence d'ions Cl^- .

La différence $\varepsilon_{Br} = u' - u$ est donc bien reproductible dans la limite des erreurs expérimentales, et doit pouvoir s'écrire sous forme d'une relation fonctionnelle.

Afin de faciliter la résolution de ce problème, j'ai représenté graphiquement les variations de ε_{Br} sur la figure 3 par deux réseaux dont chaque courbe correspond à une valeur constante de u (réseau A) ou de ρ (réseau B) et représenté les variations de ε_{Br} en fonction de ρ (réseau A) ou de u (réseau B).

L'examen du réseau A montre qu'il convient de distinguer 3 zones I, II et III, dans le plan $\varepsilon_{Br}-\rho$, séparées par les droites AB et CD parallèles à l'axe des ordonnées et d'abscisses $\rho = 0,5$ et $\rho = 1$. Dans la zone principale I les variations de ε_{Br} en fonction de ρ sont représentées par des droites pour toute valeur constante de u . Dans la zone III, ε_{Br} est identiquement nul (*). La zone intermédiaire II est suffisamment étroite pour que les variations de ε_{Br} puissent y être représentées par les segments de droite (en traits interrompus) joignant les points d'intersection des courbes de la zone I avec la droite CD et le point d'abscisse 0,5 de l'axe des ρ ; l'expérience justifiera la validité de cette interpolation linéaire. Quoi qu'il en soit, il apparaît que seules les valeurs de ρ supérieures ou égales à 1 ml devront être retenues pour la recherche des coefficients numériques d'une relation fondamentale

$$(\varepsilon_{Br})_I = \Phi(u, \rho) \text{ ml} \quad (1)$$

relative à la zone I.

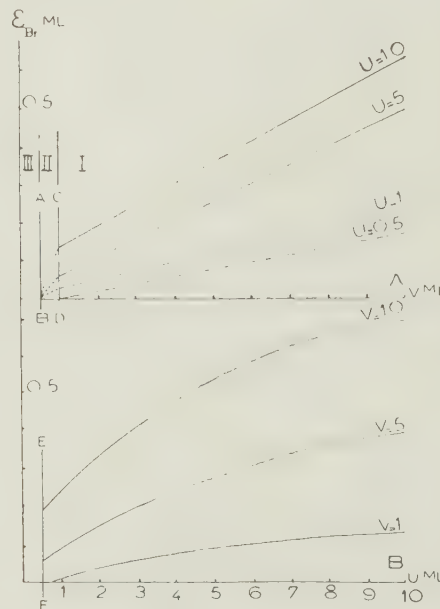


Fig. 3.

Dans la zone II, ε_{Br} pourrait alors se calculer par interpolation algébrique linéaire correspondant aux interpolations graphiques de la figure 3, il viendrait alors :

$$(\varepsilon_{Br})_{II} = \frac{\rho - 0,5}{1 - 0,5} \Phi(u, 1) \text{ ml} \quad (2)$$

(*) Pour $\rho = 0,5$ les valeurs de ε_{Br} varient de 0,00 à 0,02-0,03 ml; on peut donc admettre qu'aux erreurs expérimentales près, l'écart moyen ε_m est nul dans toute la colonne correspondante du tableau VI.

TABLEAU VI.

Ecart w — u en ml de nitrate d'argent 0,002 N. ε_{Br} : valeurs expérimentales ε_m : valeurs expérimentales moyennes ε_c : valeurs calculées d'après la formule 8 bis.

ρ	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$	ε_{Br}	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$
0,5	0,00	0,00	0,03	0,02	0,05	0,06	0,07	0,065	0,08	0,075	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,17	0,20	0,19	0,20	0,205
1	0,00	(0,009)	0,01	(0,009)	0,06	(0,050)	0,06	(0,070)	0,07	(0,091)	0,13	(0,115)	0,15	(0,137)	0,16	(0,158)	0,18	(0,181)	0,21	(0,204)
	0,00	0,02	0,05	0,06	0,08	0,08	0,08	0,11	0,12	0,13	0,16	0,16	0,16	0,17	0,19	0,20	0,20	0,22	0,26	0,256
	0,02	(0,013)	0,06	(0,047)	0,08	(0,072)	0,12	(0,097)	0,13	(0,122)	0,14	(0,150)	0,18	(0,175)	0,20	(0,201)	0,23	(0,227)	0,26	(0,256)
	0,00	(0,043)	0,07	(0,076)	0,09	(0,108)	0,16	(0,140)	0,14	(0,173)	0,24	(0,207)	0,24	(0,238)	0,23	(0,270)	0,28	(0,304)	0,36	(0,342)
2	0,03	0,025	0,08	0,09	0,12	0,13	0,18	0,167	0,20	0,195	0,20	0,225	0,22	0,23	0,26	0,25	0,27	0,28	0,34	0,35
	0,02	(0,043)	0,09	(0,076)	0,14	(0,108)	0,17	(0,140)	0,19	(0,173)	0,24	(0,207)	0,24	(0,238)	0,25	(0,270)	0,28	(0,304)	0,34	(0,342)
	0,03	(0,043)	0,10	(0,076)	0,14	(0,108)	0,16	(0,140)	0,20	(0,173)	0,24	(0,207)	0,24	(0,238)	0,25	(0,270)	0,28	(0,304)	0,36	(0,342)
	0,02	(0,043)	0,10	(0,076)	0,14	(0,108)	0,16	(0,140)	0,20	(0,173)	0,24	(0,207)	0,24	(0,238)	0,25	(0,270)	0,28	(0,304)	0,36	(0,342)
3	0,04	0,05	0,10	0,10	0,14	0,143	0,18	0,18	0,20	0,20	0,25	0,25	0,26	0,27	0,30	0,29	0,36	0,36	0,41	0,427
	0,03	(0,061)	0,10	(0,098)	0,15	(0,136)	0,20	(0,174)	0,21	(0,212)	0,25	(0,252)	0,27	(0,289)	0,30	(0,327)	0,36	(0,368)	0,44	(0,440)
	0,02	(0,061)	0,10	(0,098)	0,15	(0,136)	0,20	(0,174)	0,21	(0,212)	0,25	(0,252)	0,27	(0,289)	0,30	(0,327)	0,36	(0,368)	0,44	(0,440)
	0,02	(0,061)	0,10	(0,098)	0,15	(0,136)	0,20	(0,174)	0,21	(0,212)	0,25	(0,252)	0,27	(0,289)	0,30	(0,327)	0,36	(0,368)	0,44	(0,440)
4	0,02	0,06	0,11	0,11	0,16	0,16	0,19	0,19	0,20	0,22	0,30	0,29	0,32	0,33	0,38	0,37	0,47	0,46	0,51	0,507
	0,02	(0,075)	0,11	(0,117)	0,16	(0,160)	0,22	(0,202)	0,21	(0,245)	0,30	(0,290)	0,33	(0,333)	0,36	(0,377)	0,45	(0,423)	0,50	(0,468)
	0,02	(0,075)	0,11	(0,117)	0,16	(0,160)	0,22	(0,202)	0,21	(0,245)	0,30	(0,290)	0,33	(0,333)	0,36	(0,377)	0,45	(0,423)	0,50	(0,468)
	0,02	(0,075)	0,11	(0,117)	0,16	(0,160)	0,22	(0,202)	0,21	(0,245)	0,30	(0,290)	0,33	(0,333)	0,36	(0,377)	0,45	(0,423)	0,50	(0,468)
5	0,03	0,07	0,12	0,13	0,17	0,165	0,21	0,205	0,24	0,24	0,30	0,31	0,36	0,36	0,42	0,42	0,48	0,48	0,55	0,553
	0,02	(0,088)	0,13	(0,134)	0,18	(0,180)	0,20	(0,227)	0,25	(0,272)	0,30	(0,323)	0,36	(0,370)	0,42	(0,418)	0,48	(0,467)	0,55	(0,518)
	0,02	(0,088)	0,13	(0,134)	0,18	(0,180)	0,20	(0,227)	0,25	(0,272)	0,30	(0,323)	0,36	(0,370)	0,42	(0,418)	0,48	(0,467)	0,55	(0,518)
	0,02	(0,088)	0,13	(0,134)	0,18	(0,180)	0,20	(0,227)	0,25	(0,272)	0,30	(0,323)	0,36	(0,370)	0,42	(0,418)	0,48	(0,467)	0,55	(0,518)
6	0,03	0,085	0,13	0,13	0,18	0,18	0,20	0,22	0,28	0,296	0,38	0,36	0,42	0,40	0,45	0,44	0,50	0,503	0,56	0,566
	0,01	(0,099)	0,13	(0,148)	0,17	(0,199)	0,22	(0,249)	0,31	(0,300)	0,36	(0,352)	0,40	(0,403)	0,44	(0,454)	0,51	(0,507)	0,57	(0,559)
	0,02	(0,099)	0,13	(0,148)	0,17	(0,199)	0,22	(0,249)	0,31	(0,300)	0,36	(0,352)	0,40	(0,403)	0,44	(0,454)	0,51	(0,507)	0,57	(0,559)
	0,02	(0,099)	0,13	(0,148)	0,17	(0,199)	0,22	(0,249)	0,31	(0,300)	0,36	(0,352)	0,40	(0,403)	0,44	(0,454)	0,51	(0,507)	0,57	(0,559)
7	0,03	0,10	0,16	0,162	0,18	0,192	0,24	0,24	0,30	0,32	0,38	0,37	0,44	0,435	0,48	0,49	0,54	0,545	0,60	0,597
	0,03	(0,11)	0,16	(0,162)	0,20	(0,215)	0,23	(0,268)	0,28	(0,303)	0,38	(0,378)	0,44	(0,433)	0,48	(0,487)	0,54	(0,542)	0,60	(0,598)
	0,03	(0,11)	0,16	(0,162)	0,20	(0,215)	0,23	(0,268)	0,28	(0,303)	0,38	(0,378)	0,44	(0,433)	0,48	(0,487)	0,54	(0,542)	0,60	(0,598)
	0,03	(0,11)	0,16	(0,162)	0,20	(0,215)	0,23	(0,268)	0,28	(0,303)	0,38	(0,378)	0,44	(0,433)	0,48	(0,487)	0,54	(0,542)	0,60	(0,598)
8	0,03	0,11	0,19	0,18	0,20	0,22	0,26	0,272	0,32	0,32	0,39	0,41	0,46	0,456	0,52	0,54	0,60	0,60	0,64	0,64
	0,02	(0,118)	0,17	(0,174)	0,22	(0,230)	0,28	(0,286)	0,34	(0,343)	0,40	(0,402)	0,46	(0,459)	0,54	(0,517)	0,60	(0,575)	0,64	(0,633)
	0,02	(0,118)	0,17	(0,174)	0,22	(0,230)	0,28	(0,286)	0,34	(0,343)	0,40	(0,402)	0,46	(0,459)	0,54	(0,517)	0,60	(0,575)	0,64	(0,633)
	0,02	(0,118)	0,17	(0,174)	0,22	(0,230)	0,28	(0,286)	0,34	(0,343)	0,40	(0,402)	0,46	(0,459)	0,54	(0,517)	0,60	(0,575)	0,64	(0,633)
9	0,02	0,125	0,21	0,21	0,26	0,27	0,30	0,312	0,38	0,367	0,40	0,427	0,47	0,472	0,58	0,55	0,58	0,605	0,65	0,67
	0,02	(0,142)	0,20	(0,185)	0,26	(0,244)	0,32	(0,303)	0,37	(0,362)	0,44	(0,423)	0,48	(0,463)	0,55	(0,543)	0,61	(0,604)	0,67	(0,665)
	0,02	(0,142)	0,20	(0,185)	0,26	(0,244)	0,32	(0,303)	0,37	(0,362)	0,44	(0,423)	0,48	(0,463)	0,55	(0,543)	0,61	(0,604)	0,67	(0,665)
	0,02	(0,142)	0,20	(0,185)	0,26	(0,244)	0,32	(0,303)	0,37	(0,362)	0,44	(0,423)	0,48	(0,463)	0,55	(0,543)	0,61	(0,604)	0,67	(0,665)
10	0,03	0,13	0,22	0,21	0,30	0,287	0,35	0,337	0,41	0,40	0,46	0,452	0,50	0,50	0,55	0,56	0,60	0,61	0,68	0,675
	0,02	(0,143)	0,21	(0,195)	0,30	(0,256)	0,33	(0,318)	0,40	(0,380)	0,46	(0,443)	0,50	(0,505)	0,56	(0,567)	0,60	(0,630)	0,66	(0,633)
	0,02	(0,143)	0,21	(0,195)	0,30	(0,256)	0,33	(0,318)	0,40	(0,380)	0,46	(0,443)	0,50	(0,505)	0,56	(0,567)	0,60	(0,630)	0,66	(0,633)
	0,02	(0,143)	0,21	(0,195)	0,30	(0,256)	0,33	(0,318)	0,40	(0,380)	0,46	(0,443)	0,50	(0,505)	0,56	(0,567)	0,60	(0,630)	0,66	(0,633)

L'examen du réseau B fait apparaître d'autre part, deux zones dans le plan $\varepsilon_{Br} - u$, séparées par la droite EF parallèle à l'axe des ordonnées et d'abscisse 0,5. Dans la zone des valeurs de u inférieures à 0,5 ml il semblerait logique de représenter comme précédemment les variations de ε_{Br} par interpolation linéaire entre les points d'intersection des courbes de la zone principale avec la droite EF et le point 0.

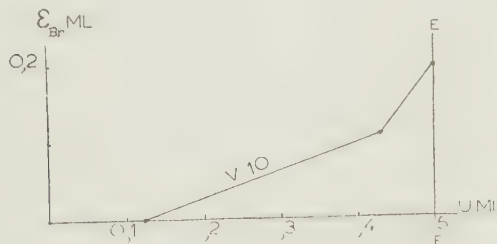


Fig. 4.

Toutefois, un contrôle expérimental effectué sur une série de cellules caractérisées par des paramètres $\rho = 10$ ml et $u < 0,5$ ml infirme l'exactitude de l'interpolation linéaire comme le montre la courbe de la figure 4; si l'on observe d'autre part la cellule pendant le titrage, on constate que le précipité d'halogénure d'argent ne commence à se distinguer, sous forme de louche, que pour les valeurs de u supérieures ou égales à 0,3 ml. *Il ne semble donc pas recommandable de donner une signification aux déterminations correspondant à des valeurs de u inférieures à 0,5 ml.*

En conséquence, seules les valeurs de u supérieures ou égales à 0,5 ml seront désormais prises en considération soit pour l'établissement de la formule $\varepsilon_{Br} = \Phi(u, \rho)$ ml soit, ultérieurement, pour le titrage des mélanges chlore-brome.

C. Equations explicites $\varepsilon_{Br} = \Phi(u, \rho) = F(u', \rho')$ ml

L'allure logarithmique de chaque courbe du réseau B incite à représenter la fonction $\Phi = \Phi(u, \rho)$ par une équation telle que :

$$(\varepsilon_{Br})_v = \alpha_v \log_{10} (\gamma + u) + \beta_v \text{ ml} \quad (3)$$

dans laquelle γ a une valeur numérique constante tandis que α_v et β_v varient d'une courbe à l'autre suivant la valeur de ρ considérée.

J'ai déjà indiqué qu'il était souhaitable de pouvoir exprimer directement ε_{Br} en fonction des données analytiques u' et ρ' et non pas en fonction des inconnues du problème u et ρ comme dans l'équation (3).

Or les courbes du réseau B conservent la même allure si on les trace en adoptant comme abscisse la variable $u' = u + \varepsilon_{Br}$ ml; il en résulte que l'on peut également représenter les variations de ε_{Br} par l'équation suivante :

$$(\varepsilon_{Br})_v = \alpha'_v \log_{10} (\gamma' + u') + \beta'_v \text{ ml} \quad (4)$$

de même forme que l'équation (3) mais dont les paramètres α'_v , β'_v et γ' ont des valeurs numériques différentes.

La détermination de α'_v et de β'_v s'avère des plus faciles si l'on admet *a priori* une valeur numérique de γ' : pour toute valeur ρ_j supérieure ou égale à 1 du tableau VI il suffit alors de donner successivement à u toutes les valeurs u_j figurant dans la colonne ρ_j et à ε_{Br} les valeurs ε_{Br} correspondantes pour que les égalités :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha'_{vj} \log_{10} (\gamma' + u'_j) + \beta'_{vj} \quad (5)$$

permettent de calculer α'_{vj} ; et β'_{vj} par application de la méthode des moindres carrés. En effectuant un tel calcul

pour toutes les valeurs de ρ_j considérées on obtient finalement une série des valeurs de α'_{vj} et β'_{vj} correspondantes. Le tableau VII montre un exemple de résultats obtenus après avoir posé $\gamma' = 3$

TABLEAU VII.

$\gamma' = 3.$

ρ_j ml	α'_{vj}	β'_{vj}
1	0,221	— 0,123
2	0,306	— 0,141
3	0,354	— 0,138
4	0,413	— 0,154
5	0,504	— 0,193
6	0,567	— 0,194
7	0,631	— 0,218
8	0,735	— 0,266
9	0,808	— 0,280
10	0,857	— 0,273

De multiples essais ont été effectués en donnant successivement à γ' les valeurs 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 et 6; ils ont montré que la valeur 3 fournissait un accord optimum entre le calcul et l'expérience et que l'on pouvait donc adopter pour l'équation (5) l'expression générale :

$$(\varepsilon_{Br})_v = \alpha'_v \log_{10} (3 + u') + \beta'_v \text{ ml} \quad (5')$$

Les données numériques du tableau VII permettent de constater que ces coefficients α'_v et β'_v sont des fonctions linéaires de ρ :

$$\alpha'_v = (a\rho + b) \quad (6) \quad \beta'_v = -(c\rho + d) \quad (7)$$

Le calcul des coefficients a , b , c et d par la méthode des moindres carrés fournit alors les résultats numériques suivants :

$$a = 0,072; \quad b = 0,144; \quad c = 0,02; \quad d = 0,088.$$

Dans la zone I du domaine microanalytique les variations de ε_{Br} peuvent donc être représentées par la formule empirique :

$$(\varepsilon_{Br})_I = (0,072\rho + 0,144) \log (3 + u') - (0,02\rho + 0,088) \text{ ml} \quad (8)$$

dans laquelle il suffit de remplacer ρ par sa valeur $\rho' + \varepsilon_{Br}$ pour obtenir finalement la relation définitive (8) bis :

$$(\varepsilon_{Br})_I = F(u', \rho') \\ (0,072\rho' + 0,144) \log (3 + u') - (0,02\rho' + 0,088) \text{ ml} \\ 1,02 - 0,072 \log (3 + u') \quad (8) \text{ bis}$$

Dans la zone III, nous avons déjà constaté que $(\varepsilon_{Br})_{III}$ était identiquement nul, soit

$$(\varepsilon_{Br})_{III} \equiv 0 \quad (9)$$

L'interpolation linéaire qui permet le calcul de $(\varepsilon_{Br})_{II}$ dans la zone II est alors effectuée entre les valeurs aux limites.

$(\varepsilon_{Br})_I(u', 1) = 0,216 \log (3 + u') - 0,108$ ml (d'après la formule (8) et $(\varepsilon_{Br})_{III}(u', 0,5) = 0$

ce qui fournit l'équation :

$$(\varepsilon_{Br})_{II} = (\nu - 0,5) [0,432 \log (3 + u') - 0,216] \text{ ml} \quad (10)$$

soit finalement après le changement de variable $\nu = \nu' + \varepsilon_{Br}$:

$$(\varepsilon_{Br})_{II} = \frac{(\nu' - 0,5) [0,432 \log (3 + u') - 0,216]}{1,216 - 0,432 \log (3 + u')} \text{ ml} \quad (10)^{bis}$$

En résumé, pour toute valeur de u supérieure à 0,5 ml on dispose de trois formules de calcul de ε_{Br} [(8 bis) (9) et (10 bis)] correspondant respectivement à chacune des zones du plan $\varepsilon_{Br} - \nu$ définies sur le réseau de courbes A de la figure 3. Je me propose de justifier leur adoption définitive par l'étude critique des corrections ε_{Br} qu'elles permettent de calculer et leur comparaison avec les résultats fournis par l'expérience.

D. Etude de la formule (8 bis).

Les valeurs de $(\varepsilon_{Br})_I$ calculées d'après la formule (8 bis) ont été rassemblées dans le tableau VI sous la dénomination (ε_c) ; il apparaît qu'elles concordent de façon remarquable avec les valeurs expérimentales moyennes.

Les formules (8) ou (8 bis) ayant été établies sur la base de l'ensemble de toutes les données expérimentales, il en résulte que la valeur de chaque écart calculé ε_c peut être considérée comme plus probable que la valeur expérimentale correspondante.

C'est ainsi que les différences $\varepsilon_c - \varepsilon_m$ les plus élevées sont relatives à des cas du tableau VI (cas 3-8 et 4-9 par exemple) pour lesquelles ε_m présente des écarts anormaux avec les valeurs des cas voisines. Il est d'ailleurs intéressant d'étudier statistiquement les 110 cas du tableau; on trouve, en effet, que

3 différences $\varepsilon_c - \varepsilon_m$ sont nulles;
57 différences $\varepsilon_c - \varepsilon_m$ sont positives et ont pour moyenne arithmétique 0,012 ml;
50 différences $\varepsilon_c - \varepsilon_m$ sont négatives et ont pour moyenne arithmétique 0,014 ml.

La moyenne arithmétique des valeurs absolues des 110 différences $\varepsilon_c - \varepsilon_m$ est égale à 0,013 ml; elle est inférieure à la limite de l'erreur absolue susceptible d'être commise sur la détermination de u' soit 0,02 à 0,03 ml.

En conclusion, la formule (8 bis) est utilisable de façon satisfaisante dans la zone I du domaine microanalytique principal pour le calcul pratique de la correction $(\varepsilon_{Br})_I$.

E. Etude de la formule (10 bis).

Le contrôle de la validité de la formule (10 bis) qui permet de calculer $(\varepsilon_{Br})_{II}$ a nécessité quelques déterminations expérimentales complémentaires de ε_{Br} sur des cellules caractérisées par une valeur unique de u (10 ml) et des valeurs de ν comprises entre 0,5 et 1 ml (zone II du domaine microanalytique). Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau VIII ainsi que les valeurs ε_c calculées correspondantes.

Il apparaît que les écarts entre les valeurs de ε_{Br} calculées et déterminées expérimentalement sont inférieurs en valeur absolue à la limite des erreurs expérimentales.

Pour toutes autres valeurs de u telles que

$$0,5 \leq u < 10 \text{ ml},$$

on peut également employer la formule d'interpolation (10 bis) pour le calcul de $(\varepsilon_{Br})_{II}$, sans craindre de commettre des erreurs supérieures aux précédentes car l'écart des limites d'interpolation $[(\varepsilon_{Br})_I(u' - 1)] - [(\varepsilon_{Br})_{II}(u', 0,5)]$ est encore plus faible que dans le cas étudié de $u = 10$ ml.

L'emploi de la formule (10 bis) est donc justifié pour le calcul des corrections $(\varepsilon_{Br})_{II}$.

TABLEAU VIII.

$u = 10 \text{ ml.}$

v ml	Valeurs expérimentales		Valeurs calculées ε_c ml
	singulières ε_{Br} ml	moyennes ε_m ml	
0,6	0,04 — 0,05 — 0,04	0,043	0,026
0,7	0,05 — 0,06 — 0,08 — 0,04	0,057	0,053
0,8	0,06 — 0,07 — 0,06 — 0,08	0,067	0,079
0,9	0,09 — 0,09 — 0,11	0,096	0,106

2. Domaines d'extrapolation de la formule (8 bis).

Les limites de ces domaines sont déterminées, par comparaison des valeurs de ε_{Br} calculées et expérimentales; cette étude conduit aux résultats suivants:

A) Cas de l'excès de brome $u > 10 \text{ ml}$ $\nu \leq 10 \text{ ml}$.

La valeur limite de u jusqu'à laquelle il est possible d'extrapoler la formule (8 bis) dépend de la valeur de ν ; elle atteint

$$\begin{aligned} 15 \text{ ml si } 1 \leq \nu \leq 10 \text{ ml } (*) \\ \text{et } 20 \text{ ml si } 1 < \nu < 5 \text{ ml} \end{aligned}$$

Lorsque $\nu < 1$ l'application des formules (9) et (10 bis) conduirait à des résultats grossièrement erronés tandis que celle de la formule (8 bis) fournit des résultats approchés mais susceptibles d'être entachés d'une erreur absolue double de la limite normalement admise.

B) Cas de l'excès de chlore $\nu > 10$ $0,5 < u \leq 10 \text{ ml}$

La formule (8 bis) peut être extrapolée sans inconvénient jusqu'à une valeur de ν voisine de 11 ml pour toutes valeurs de u . Au delà de cette limite les possibilités d'extrapolation sont réduites; c'est ainsi que pour $\nu = 15 \text{ ml}$, le calcul de ε_{Br} ne reste correct que si

$$9 \leq u \leq 10 \text{ ml} \quad \text{ou} \quad 0,5 \leq u \leq 1 \text{ ml.}$$

En conclusion, l'application de la méthode d'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés au microdosage du brome dans les mélanges chlore-brome donne lieu à une correction ε_{Br} qu'il est possible de déterminer et de prévoir dans certains domaines microanalytiques définis.

Il reste à montrer comment les résultats obtenus peuvent être utilisés pratiquement pour l'analyse des mélanges chlore-brome.

III. — Microanalyse des mélanges d'ions Cl^- et Br^- par argentométrie par potentiels repérés Modes opératoires, calculs et résultats.

J'aborderai tout d'abord le problème le plus général de la microanalyse des mélanges chlore-brome qui comporte le dosage de chacun de ces éléments. Il peut cependant arriver

(*) Pour $\nu = 10 \text{ ml}$ la différence entre les valeurs expérimentales et calculées de ε_{Br} atteint déjà 0,035 ml dépassant ainsi la limite habituelle; cet inconvénient est compensé par la diminution des erreurs relatives résultant de l'ordre de grandeur élevé des volumes u et ν .

que seule importe la connaissance de la teneur de l'un des halogènes; il est alors intéressant de rechercher la possibilité d'application d'un protocole d'analyse simplifié: ce problème particulier peut recevoir effectivement une solution partielle dans le cas du dosage du brome en présence de chlore. Il sera traité en second lieu.

1. Microdosages du chlore et du brome dans leurs mélanges.

Les formules (8 bis) et (10 bis) de calcul de la correction ε_{Br} précédemment établies comportent deux paramètres u' et v' , u' est le résultat du titrage effectif des ions Br^- en présence d'ions Cl^- ; v' est la différence $v' = s - u'$ dans laquelle s représente le volume de nitrate d'argent équivalent à la somme des ions Br^- et Cl^- .

Il ne saurait être question de déterminer la somme des halogènes avec précision dans les mêmes conditions opératoires que le volume u' . C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer une prise d'essai spéciale pesant μ_1 mg (5 à 7 mg suivant les cas) sur laquelle on détermine le volume q ml de nitrate d'argent 0,01 N équivalent à cette somme par application pure et simple du mode opératoire décrit pour le chlore seul.

Sur une seconde prise d'essai pesant μ_2 mg (2 à 3 mg suivant les cas) on détermine le volume u' ml de nitrate d'argent 0,002 N apparemment équivalent au brome par application du mode opératoire décrit pour le brome seul mais en adoptant un volume final de titrage $V_f = 200$ ml.

Le volume v' rapporté à la prise de μ_2 mg sera donc donné par la formule:

$$v' = s - u' = \left(5 \frac{\mu_2}{\mu_1} q\right) - u' \text{ ml de nitrate d'argent 0,002 N.}$$

La connaissance de la correction ε_{Br} permet le calcul des volumes corrigés $u = u' - \varepsilon_{Br}$ et $v = v' + \varepsilon_{Br}$ effectivement équivalents au brome et au chlore contenus dans la prise μ_2 . Les teneurs en brome et en chlore cherchées ont alors pour expressions définitives:

$$\text{Brome } \% = \frac{15,9832}{\mu_2} u \quad \text{Chlore } \% = \frac{7,0917}{\mu_2} v$$

Différents cas peuvent se présenter pour la détermination de ε_{Br} ; ils dépendent des valeurs de u et v et sont examinés dans le tableau IX.

Dans la pratique on peut choisir dans le tableau IX la formule correcte (8 bis, 9 ou 10 bis) de calcul de ε_{Br} sur la base des valeurs de u' et v' fournies directement par l'analyse sous réserve de vérifier ensuite qu'elle correspond effectivement aux valeurs de u et v calculées ultérieurement.

Il existe, dans le cas général, une variante plus simple du mode opératoire fondée sur les remarques suivantes:

1) Dans le domaine des faibles teneurs en brome, il est possible d'abaisser la limite inférieure de u de 0,5 ml à 0,03 ml à condition d'introduire un volume δu exactement mesuré et au moins égal à 0,5 ml d'une solution type de bromure de potassium 0,002 N dans la solution examinée, avant le titrage du brome, et de le retrancher ensuite du volume total de réactif titrant consommé.

2) La détermination du volume q de solution de nitrate d'argent 0,01 N équivalent à la somme des halogènes nécessite d'autre part la présence d'une quantité d'ions Cl^- équivalente à un volume de réactif titrant supérieur à 0,2 ml (*). Comme dans le cas du chlore seul, il est cependant possible de réduire cette limite inférieure au volume d'une goutte de réactif titrant par enrichissement préalable de la solution examinée en ions Cl^- à l'aide d'un volume δv

exactement mesuré et supérieur à 0,2 ml de la solution type de chlorure de potassium 0,01 N.

Il est intéressant d'adopter une fois pour toutes $\delta u = 0,5$ ml et $\delta v = 1$ ml, par exemple: l'usage du tableau guide devient alors inutile dans tout le domaine microanalytique défini pour les doubles inégalités

$$0 < u \leq 10 \text{ ml} \quad 0 < v \leq 10 \text{ ml},$$

car le calcul de ε_{Br} est exclusivement effectué d'après la formule 8 bis.

Dans ces conditions les limites inférieures des teneurs en brome et en chlore dosables équivalent à une goutte de réactif 0,002 N rapportée à la prise d'essai μ_2 pour le premier élément et à une goutte de réactif 0,01 N rapportée à la prise d'essai μ_1 pour le second.

Il reste à examiner le cas où les valeurs de u et v n'appartiennent à aucun des domaines considérés.

Les résultats de titrage u' et v' sont cependant exploitables; à cette fin, on détermine expérimentalement la correction ε_{Br} à leur application sur une cellule type dont les paramètres u_1 , v_1 s'obtiennent à partir des relations $(u)_1 = u' - (\varepsilon_{Br})_{\text{calc}}$, $(v)_1 = v' + (\varepsilon_{Br})_{\text{calc}}$, dans lesquelles $(\varepsilon_{Br})_{\text{calc}}$ est calculé en première approximation d'après la formule 8 bis. Si toutefois les valeurs de u et v obtenues sont très éloignées des domaines prospectés, il pourra exceptionnellement devenir nécessaire de déterminer ε_{Br} par approximations successives:

$$(\varepsilon_{Br})_1 \dots (\varepsilon_{Br})_i \dots (\varepsilon_{Br})_n$$

pour des cellules types de paramètres $u_i = u' - (\varepsilon_{Br})_i$, $v_i = v' + (\varepsilon_{Br})_i$ jusqu'à ce que la dernière valeur $(\varepsilon_{Br})_n$ ainsi obtenue soit pratiquement identique à la précédente $(\varepsilon_{Br})_{n-1}$; si elle est reproductible, elle permet de calculer $u = u' - (\varepsilon_{Br})_n$, $v = v' + (\varepsilon_{Br})_n$ et fournit par conséquent la solution du problème cherché.

2. Microdosage de l'un des halogènes en présence de l'autre sur une seule prise d'essai.

Il est intéressant de rechercher la possibilité d'effectuer la détermination d'un seul des halogènes sur un prélèvement unique.

Dans le cas du chlore, la f.e.m. d'équivalence $(E_{Cl})_e$ ne permet de définir que le point final de titrage de la somme des halogènes du mélange; il sera donc toujours indispensable de déterminer accessoirement le brome afin d'obtenir ensuite le chlore par différence. A cet effet, le brome serait éventuellement dosable sur la prise d'essai servant à la détermination de la totalité des halogènes en arrêtant le titrage à un point intermédiaire défini par la f.e.m. d'équivalence $(E_{Br})_e$, mais il deviendrait alors nécessaire d'effectuer une étude des corrections dans les conditions actuelles et défavorables de la solution (en particulier $V_f = 80$ ml).

Je me limiterai donc à l'étude du microdosage du brome en présence de chlore sur une prise d'essai unique. A cette fin, après avoir déterminé, u' ml, on poursuit le titrage par argentométrie potentiométrique jusqu'à la f.e.m. d'équivalence apparente $(E_{Cl})_a$ du chlore, ce qui permet d'évaluer directement la somme des halogènes $s = u + v$ puis, par différence, $v' = s - u'$ ml, il en résulte le calcul de ε_{Br} et par conséquent celui de $u = u' - \varepsilon_{Br}$ ml.

Or la valeur élevée de V_f (200 ml) confère au titrage une très faible sensibilité potentiométrique au voisinage de $(E_{Cl})_a$. Elle a pour effet une élévation de la limite de l'erreur $|\Delta v'|$ commise sur la détermination de v' , à environ 0,5 ml de réactif 0,002 N.

Malgré cette grossière approximation, le calcul montre cependant que dans le domaine microanalytique l'erreur résultante $|\Delta \varepsilon_{Br}|$ dont peut être entaché ε_{Br} reste inférieure à 0,03 ml, limite qui est du même ordre de grandeur que celle de l'erreur expérimentale $|\Delta u'|$, $|\Delta \varepsilon_{Br}|$ et $|\Delta u'|$

(*) Volume nécessaire pour porter l'électrode d'argent de la f.e.m. d'équivalence apparente du brome à celle du chlore.

pouvant s'ajouter, il en résulte que l'erreur globale susceptible d'affecter le dosage du brome en présence de chlore sur une prise d'essai unique peut atteindre une valeur deux fois plus élevée que lors de la détermination effective des deux éléments. La rigueur de cette conclusion est souvent atténuée si l'on prend soin de calculer exactement la limite de l'erreur $|\Delta \varepsilon_{\text{Br}}|$ dans le cas de chaque titrage particulier.

3. Résultats et Conclusion.

A. Microdosages du chlore et du brome dans leurs mélanges.

Le calcul d'erreurs montre que les dosages du chlore et du brome dans leurs mélanges sont effectués avec la même précision que si chacun d'entre eux était seul; cette observation est corroborée par l'examen de résultats expé-

TABLEAU IX.
(u , v et ε_{Br} sont exprimés en millilitres.)

Domaine microanalytique	Limite des zones particulières.	Formules à employer pour le calcul de ε_{Br}
$u < 0,5$	$0 < v \leq 10$	ε_{Br} non calculable
$0,5 \leq u \leq 10$	$1 \leq v \leq 10$	Formule 8 bis
$0 < v \leq 11$	$0,5 \leq v \leq 1$	Formule 10 bis
	$v \leq 0,5$	Formule 9 ($\varepsilon_{\text{Br}} = 0$)
Domaine d'extrapolation de l'excès de chlore	$10 < v \leq 15$	Formule 8 bis
$v > 10$	$0,5 \leq u \leq 1$	
	$10 < v \leq 15$	Formule 8 bis
	$9 \leq u \leq 10$	
Domaine d'extrapolation de l'excès de brome	$10 < u \leq 15$	Formule 8 bis
$u > 10$	$1 \leq v \leq 10$	
	$15 < u \leq 20$	Formule 8 bis
	$1 \leq v \leq 5$	
	$15 < u \leq 20$	Formule 8 bis avec précision réduite
	$5 < v \leq 10$	
	$10 < u \leq 20$	Formule 8 bis avec précision réduite
	$0,5 \leq v \leq 1$	

$$\text{Formule 8 bis : } \varepsilon_{\text{Br}} = \frac{(0,072 v' + 0,144) \log (3 + u') - (0,02 v' + 0,088)}{1,02 - 0,072 \log (3 + u')}$$

$$\text{Formule 9 : } \varepsilon_{\text{Br}} = 0$$

$$\text{Formule 10 bis : } \varepsilon_{\text{Br}} = \frac{(v' - 0,5) [0,432 \log (3 + u') - 0,216]}{1,216 - 0,432 \log (3 + u')}$$

Il importe d'ailleurs de remarquer que la détermination approximative du volume v' n'est pas toujours possible quelle que soit la quantité d'ions Cl^- présents dans la solution.

C'est ainsi qu'il est nécessaire de consommer un volume « mort » de nitrate d'argent 0,002 N atteignant 2 ml pour élever la f.e.m. d'une cellule contenant exclusivement des ions Br^- , de la valeur $(E_{\text{Br}})_0$ des conditions d'équivalence du brome à la valeur $(E_{\text{Cl}})_0$ des conditions d'équivalence du chlore malgré l'absence de cet élément. La même observation est d'ailleurs également valable pour tous les mélanges brome-chlore caractérisés par une valeur de v inférieure à 2 ml.

Il est évidemment possible de pallier cet inconvénient en introduisant dans la solution, avant titrage, 2 ml d'une solution de chlorure de potassium 0,002 N que l'on retranche ensuite du volume total de réactif titrant consommé.

L'emploi de cette méthode reste cependant handicapé dans les titrages en série par la nécessité de reformer l'électrode d'argent entre deux déterminations consécutives car sa formation initiale est altérée par la précipitation de chlorure d'argent dans la dernière partie du titrage.

mentaux issus de microanalyses complètes comportant minéralisation et titrage et reportés dans les tableaux X et XI.

Je n'ai reproduit dans le présent exposé que les données numériques relatives au microdosage du brome dans des mélanges de produits chlorés et bromés (tableau X) et aux microdosages des deux halogènes dans le dibromodiphényltrichloréthane (tableau XI).

Ce dernier tableau a été, en outre, mis à profit pour donner un exemple de la conduite des calculs d'une analyse réelle dans le cas de déterminations multiples des volumes q et u' .

L'ensemble des résultats des tableaux X et XI et des autres déterminations de contrôle que j'ai effectuées pour chacun des deux halogènes montre que les limites de l'erreur absolue moyenne sont d'environ $\pm 0,15 \%$ pour le brome et $\pm 0,20 \%$ pour le chlore.

B. Microdosage du brome en présence de chlore sur une seule prise d'essai.

Un exemple de ce dosage du brome effectué sur le dibromodiphényltrichloréthane est reporté dans le tableau XII.

TABLEAU X.

Microdosage du brome dans les mélanges de produits organiques chlorés et bromés après minéralisation par le peroxyde de sodium.

<i>Mélanges: Dibromochalcone (1) + Chlorodinitrobenzène (2)</i>									
$\mu_2 = (\mu_2)_1 + (\mu_2)_2$ mg									
$(\mu_2)_1$ mg	$(\mu_2)_2$ mg	μ_2 mg	s (calculé) ml	u' (expérimental) ml	$\rho' = s - u'$ ml	$\varepsilon_{Br} (*)$ ml	Br %		Δ Br %
							calculé	trouvé	
2,296	5,650	7,946	20,212	7,15	13,062	0,789 (**)	12,61	12,79	+ 0,18
4,372	4,830	6,202	15,665	4,36	11,305	0,537 (**)	9,65	9,85	+ 0,20

<i>Mélanges: Acétylaminobromotoluène (1) + Chlorure de picryle (2)</i>									
$\mu_2 = (\mu_2)_1 + (\mu_2)_2$ mg									
$(\mu_2)_1$ mg	$(\mu_2)_2$ mg	μ_2 mg	s (calculé) ml	u' (expérimental) ml	$\rho' = s - u'$ ml	$\varepsilon_{Br} (*)$ ml	Br %		Δ Br %
							calculé*	trouvé	
4,609	1,700	3,309	6,962	3,68	3,282	0,166	17,04	16,98	— 0,06
0,882	2,170	3,052	6,317	2,06	4,257	0,149	10,13	10,01	— 0,12
1,337	2,239	3,576	7,455	3,17	4,285	0,190	13,10	13,23	— 0,13
0,998	1,316	2,314	4,847	2,26	2,587	0,102	15,12	14,91	— 0,21
4,911	1,134	3,045	6,613	4,30	2,283	0,131	22,00	21,88	— 0,12

(*) Calculé d'après la formule 8 bis.

(**) Calculé par extrapolation de la formule 8 bis.

TABLEAU XI.

*Microdosages du chlore et du brome dans le dibromodiphényltrichloroéthane.
Tableau des données analytiques et calcul des résultats.*

μ_1 mg	q ml	$\frac{q}{\mu_1} (*)$								
4,018	4,53	1,1275	$\Sigma \mu_1 = 13,154$ $5 \Sigma q = 5,637$ $\Sigma q = 14,83$ $s = 5 \frac{\Sigma q}{\Sigma \mu_1} \mu_2$ ml							
4,466	5,03	1,1262								
4,670	5,27	1,1284								
μ_2 mg	s ml	u' ml	$\rho' = s - u'$ ml	ε_{Br} ml	$u' - \varepsilon_{Br}$ ml	$\rho' + \varepsilon_{Br}$ ml	Br %		Cl %	
							calculé	trouvé	calculé	trouvé
2,230	12,57	5,44	7,13	0,397	5,043	7,527	36,04	36,14	23,99	23,93
2,485	14,01	6,05	7,96	0,462	5,588	8,422		35,94		24,03
4,115	23,20	10,12	13,08	0,919 (**)	9,201	13,999		35,73		24,12

(*) Le calcul des rapports $\frac{q}{\mu_1}$ a pour but de contrôler la concordance des différentes déterminations effectuées sur la somme de halogènes.

(**) Calculé par extrapolation de la formule 8 bis.

TABLEAU XII.

*Microdosage du brome dans le dibromodiphényltrichloroéthane
avec détermination de u' et de v' sur prises d'essais uniques.*

μ_2 mg	u' ml	s (ml)		$\frac{v'}{s - u'}$ ml	ε_{Br} ml	$(u' - \varepsilon_{Br})$ ml	Br %	
		trouvé	(calculé)				calculé	trouvé
2,202	5,32	12,60	(12,41)	7,28	0,40	4,92	36,04	35,71
2,174	5,27	12,24	(12,25)	6,97	0,382	4,89		35,95
2,253	5,49	13,11	(12,70)	7,62	0,42	5,07		35,97

L'examen de ces données numériques montre que dans le cas particulier considéré les résultats obtenus sont aussi précis que ceux du tableau XI bien que les erreurs commises sur la détermination de s atteignent respectivement $+ 0,19$ ml, $- 0,01$ ml et $+ 0,41$ ml pour chacune des trois déterminations effectuées.

La méthode abrégée de dosage du brome en présence de chlore présente donc un intérêt certain, sous réserve de respecter les conditions étudiées lors de la description du mode opératoire.

**IV* — Microdosages des ions I^- ,
 Br^- , Cl^- dans les mélanges ($I^- - Br^-$);
($I^- - Cl^-$); ($I^- - Br^- - Cl^-$)
par argentometrie par potentiels repérés.**

L'analyse de mélanges de l'iode et des autres halogènes dans les solutions résultant de la minéralisation des composés organiques par le peroxyde de sodium n'offre pas de difficultés comparables à celles qui ont été rencontrées pour les mélanges chlore-brome.

Les phénomènes connus de précipitation de cristaux mixtes d'iodure d'argent et de chlorure ou de bromure d'argent (5) n'apportent ici aucune perturbation grâce à la possibilité d'emploi de deux techniques comportant soit le titrage immédiat de l'iodure « à chaud » soit son titrage différé après le dosage préalable des bromure et chlorure en présence d'ions IO_3^- .

Les caractéristiques particulières et les modes opératoires des microdosages des 3 ions halogènes dans ces mélanges sont étudiés ci-après.

1. Microdosage des ions I^- .

A. Titrage immédiat.

J'ai vérifié sur des cellules-types que la technique « à chaud » de microdosage de l'iode s'appliquait avec le même succès en l'absence ou en la présence du brome ou du chlore ou d'un mélange de ces halogènes comme le montrent, d'autre part, certains résultats du tableau IV (1^{re} partie).

Le domaine exploré correspond à tous mélanges d'ions I^- , Br^- , Cl^- dont les quantités sont respectivement équivalentes à des volumes de solution titrante de nitrate d'argent 0,002 N inférieurs ou égaux à 10 ml.

Si la présence d'ions Cl^- n'altère absolument pas les conditions du titrage, celle d'ions Br^- (en la présence ou en l'absence d'ions Cl^-) leur apporte quelques modifications.

C'est ainsi que l'intervalle de dispersion de la f.e.m. d'équivalence apparente relative aux ions I^- est sensiblement réduit par la présence d'ions Br^- . Pour une cellule contenant 10 ml d'une solution 0,002 N d'ions I^- et 1 ml d'une solution 0,002 N d'ions Br^- cet intervalle n'est en

effet que de ± 10 millivolts à partir de la f.e.m. moyenne (120 millivolts à 70° C pour le montage et l'appareillage utilisés). Cette f.e.m. d'équivalence de l'iode est d'ailleurs valable pour tous les mélanges I^- , Br^- , Cl^- ; je l'ai donc adoptée comme f.e.m. d'équivalence universelle de microdosage de l'iode.

Une autre caractéristique de la présence des ions Br^- est d'augmenter sensiblement le temps nécessaire à l'établissement des équilibres en solution au voisinage du point final de titrage de l'iode. Sur le plan pratique cet inconvénient est partiellement pallié, lors d'un titrage, par le réglage préalable du potentiomètre à une d.d.p. de sécurité inférieure d'une trentaine de millivolts à la f.e.m. d'équivalence, ce qui permet de conduire la première partie du dosage de façon relativement rapide. Le mode opératoire correspondant a déjà été décrit pour le microdosage de l'iode seul (1^{re} partie). Le temps total nécessaire à l'établissement des équilibres en fin de titrage peut cependant atteindre 5 à 7 mn.

B. Titrage différé.

Il est également possible de doser l'iode après les autres halogènes; dans ce cas, on titre directement le brome (en présence ou en l'absence de chlore) sur la solution mère qui contient l'iode à l'état d'ions IO_3^- . On élimine ensuite par filtration le précipité d'halogénures d'argent formé au cours de ce titrage et dose l'iode dans le filtrat après réduction habituelle des ions IO_3^- en ions I^- par le sulfate d'hydrazine.

Le précipité d'halogénures d'argent n'est pas lavé sur filtre. La solution mère est pesée à quelques milligrammes près avant et après filtration (masses M_1 et M_2) suivant une technique qui sera ultérieurement décrite pour le microdosage du phosphore (troisième partie).

Si le titrage des ions I^- dans le filtrat a donné lieu à la consommation de ω_2 ml de réactif titrant, celle-ci devient $\omega_1 = \omega_2 \times \frac{M_1}{M_2}$ ml si on la rapporte à la solution initiale.

J'ai vérifié que ce mode de dosage de l'iode fournit des résultats aussi précis que le titrage immédiat.

2. Microdosage des ions Br^- .

Le précipité d'iodure d'argent obtenu après dosage des ions I^- « à chaud » ne gêne pas le titrage consécutif des ions Br^- , après refroidissement de la solution-mère à la température ambiante; si les ions Cl^- sont simultanément présents, la correction ε_{Br} à apporter au titrage du brome conserve la même valeur que pour les mélanges binaires brome-chlore.

Dans tous les cas, cependant, le titrage préalable de l'iode risque d'entacher de son erreur propre le résultat de dosage du brome. Celui-ci est, en effet, obtenu par différence entre les résultats du second titrage (dosage de la somme des ions I^- et Br^-) et du premier titrage (dosage des ions I^-). On peut donc avoir avantage à effectuer le

titrage des ions Br^- (en la présence ou l'absence d'ions Cl^-) sur la solution contenant l'iode sous forme d'ions IO_3^- avant réduction par le sulfate d'hydrazine. Les dosages s'effectuent alors normalement comme en l'absence totale de l'iode. Cet halogène peut ensuite être dosé dans la solution-mère comme je l'ai décrit dans le précédent paragraphe (titrage différé).

Remarque. — Après le titrage des ions Br^- l'électrode d'argent devrait être « reformée » dans l'iodure d'argent avant d'être réemployée pour un nouveau microdosage d'ions I^- (cf. première partie).

En pratique les variations de f.e.m. dues à la formation secondaire de l'électrode lors de la précipitation du bromure d'argent sont négligeables devant la dispersion des f.e.m. d'équivalence apparentes de l'iode.

3. Microdosage des ions Cl^- ou de la somme des ions Br^- et Cl^-

Le microdosage des ions Cl^- ne peut être effectué avec une précision suffisante dans la solution ayant déjà servi aux microdosages des ions I^- et éventuellement des ions Br^- ,

comme je l'ai montré antérieurement au sujet des mélanges brome-chlore.

Le titrage des ions Cl^- ou de la somme des ions Br^- et Cl^- est donc effectué sur une solution provenant d'une prise d'essai spéciale, en présence des ions IO_3^- , sans tenir compte de la présence de l'iode.

Dans le dernier cas (mélanges I^- - Br^- - Cl^-), le résultat de la détermination joint à celui du titrage des ions Br^- permet d'effectuer les calculs de la correction ε_{Br} et ceux des teneurs en brome et en chlore cherchées comme dans le cas des associations binaires de ces éléments.

4. Conclusion.

L'existence d'ions I^- en présence des ions Br^- ou Cl^- ou de leurs mélanges n'affecte pas les microdosages de ces derniers tels qu'ils ont été décrits précédemment. Quant aux ions I^- proprement dits leur microdosage peut être effectué en présence des autres ions halogènes ou après leur élimination sous forme d'halogénures d'argent par la technique d'argentométrie par potentiels repérés « à chaud ».

TROISIÈME PARTIE

Microdosage du phosphore ou de l'arsenic.

1. — Microdosage du phosphore par minéralisation dans l'acide sulfurique et argentométrie potentiométrique (21).

Le titrage direct des ions $\text{PO}_4^{=}$ par argentométrie potentiométrique (8) n'est pas applicable à l'échelle microanalytique, par défaut de sensibilité, même si l'on emploie la méthode des potentiels repérés, mise au point pour les ions halogènes (1^{re} et 2^e parties).

En milieu tamponné au borax, dont le pH est optimum pour ce titrage (8), j'ai d'autre part constaté que la mise en œuvre d'un excès important de solution titrée de nitrate d'argent donne lieu à la consommation d'un volume de ce réactif supérieur au volume équivalent aux ions $\text{PO}_4^{=}$ présents, malgré l'absence totale de précipité parasite lors d'essais à blanc effectués sur des solutions exemptes de phosphore.

L'écart ε_p entre ces deux volumes est fonction des condi-

tions de la solution et de la quantité des ions $\text{PO}_4^{=}$ qu'elle contient; comme il est prévisible en fonction des résultats analytiques bruts, il permet de corriger le titrage en retour des ions Ag^+ non consommés, et par suite, de doser correctement les ions $\text{PO}_4^{=}$ (*).

La reproductibilité nécessaire des conditions de la solution à titrer est assurée, non seulement par la constance de sa composition et de son volume en fin de titrage, comme dans le cas des halogènes, mais également par la fixation d'un ordre de grandeur constant de la concentration des ions Ag^+ en excès. Cette dernière condition est aisément réalisée par addition à la solution d'une quantité de nitrate

(*) Il n'a pas été possible d'appliquer avec succès à l'échelle microanalytique une autre technique de dosage en retour des ions $\text{PO}_4^{=}$ décrite dans la littérature (8) et qui comporte la précipitation du phosphate triargentique par un excès de nitrate d'argent dans un milieu tamponné par le système Borax-Ion ammonium-Ion argentodiammine.

d'argent nécessaire et suffisante pour porter une électrode d'argent à un potentiel déterminé.

Les solutions d'ions $\text{PO}_4^{=}$ peuvent être obtenues par attaque de la substance organique par le peroxyde de sodium en microbombe de Parr; toutefois, la présence de nickel provenant de la corrosion de la bombe fausse irrémédiablement les dosages, c'est pourquoi j'ai dû renoncer à cette élégante technique de minéralisation et l'ai remplacée par une attaque classique en milieu sulfurique, dans un matras de verre.

L'étude et la description de la nouvelle méthode de microdosage du phosphore ainsi élaborée sont exposées ci-après.

1. Minéralisation et préparation de la solution-mère.

L'échantillon pesé de la substance à analyser est attaqué d'après la technique de LIEB et WINTERSTEINER (23) (29d) dans un petit matras de Kjeldahl (*) en appliquant, selon les cas, les modes opératoires particuliers aux solides, corps visqueux ou liquides (PREGL-ROTH (29 b) (29 a)). A cette fin on emploie 0,5 ml d'acide sulfurique concentré (pur pour toxicologie $d = 1,83$) auquel on ajoute tout d'abord 4 à 5 gouttes d'acide nitrique concentré (pur, pour toxicologie, $d = 1,40$). Le mélange est chauffé sur une petite flamme jusqu'à dégagement de fumées blanches d'anhydride sulfurique; l'addition d'acide nitrique et le chauffage consécutif sont répétés trois fois et suivis après refroidissement de deux autres traitements semblables dans lesquels l'acide nitrique est remplacé par 4 à 5 gouttes de perhydrol. Après un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et apparition des dernières fumées sulfuriques, la minéralisation est terminée; la solution doit alors être claire.

Cette solution d'ions $\text{PO}_4^{=}$ dans l'acide sulfurique concentré est transvasée dans un bûcher B_1 de verre Pyrex taré dans lequel sera précipité le phosphate triargentique. Le matras est rincé quantitativement avec de l'eau distillée chaude, exempte d'anhydride carbonique, et les eaux de lavage sont réunies à la solution principale.

Il est nécessaire que cette solution ait une composition saline constante pour assurer ultérieurement la reproductibilité des conditions de précipitation.

A cet effet on lui ajoute 2 ml de lessive de soude pure p. A. décarbonatée de densité 1,33 (36° Bé) dont le titre est environ 10 N. On obtient ainsi dans tous les cas une solution alcaline, que l'on neutralise ensuite par un acide sulfurique environ 15 N (2 volumes d'acide sulfurique concentré + 3 volumes d'eau distillée) en présence de 5 à 8 gouttes d'une solution alcoolique à 1 % de phénolphtaléine, jusqu'à virage incolore. On affine enfin la neutralisation, immédiatement avant titrage, à l'aide de soude 0,1 N jusqu'à virage au rose.

2. Technique de filtration du phosphate triargentique.

Le dosage en retour de l'excès d'ions Ag^+ par une solution titrée de chlorure de potassium n'est possible qu'après élimination du précipité de phosphate triargentique (**). C'est pourquoi la solution mère est filtrée au préalable en s'abstenant d'ailleurs de tout rinçage des récipients et de tout lavage du phosphate triargentique afin d'éviter les erreurs inhérentes à la dissolution partielle de ce précipité.

A cet effet, la technique opératoire comporte la détermination des masses M_1 et M_2 de la solution mère avant et après filtration ce qui permet de rapporter à la solution de masse M_1 les résultats du titrage effectué sur la solution de masse M_2 .

(*) Modèle pour microanalyse, en verre Pyrex, au fond duquel sont soudés des déchets de même verre pour régulariser ultérieurement l'ébullition des réactifs d'attaque.

(**) L'ion Cl^- déplace en effet l'ion $\text{PO}_4^{=}$ du précipité.

La masse M_1 dont la valeur est choisie une fois pour toutes est ajustée avec de l'eau distillée bouillie, par pesée de la solution mère, après précipitation du phosphate triargentique dans le bûcher taré B_1 . La filtration est ensuite effectuée sous vide à l'aide du dispositif de la figure 5 (*) qui permet de recueillir directement le filtrat dans un bûcher taré B_2 où l'on détermine sa masse M_2 .

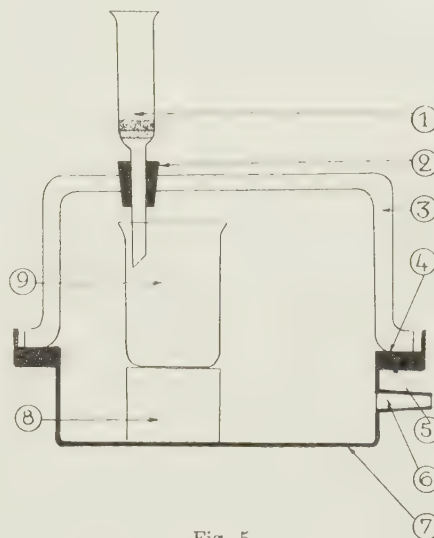


Fig. 5.

1. Tube filtrant (**). — 2. Bouchon de caoutchouc à un trou. — 3. Cloche en verre. — 4. Rodage plan de la cloche. — 5. Joint de perbunan. — 6. Ajutage à vide. — 7. Cuvette en aluminium. — 8. Cale support. — 9. Bûcher B_2 .

3. Etude expérimentale du titrage des ions $\text{PO}_4^{=}$

Cette étude préalable est effectuée sur des solutions types de même composition saline que celles qui résultent effectivement d'une minéralisation.

Elles contiennent les réactifs suivants qui sont introduits successivement dans un bûcher de verre Pyrex de 100 ml, de forme haute, taré :

Eau distillée bouillie (exempte de CO_2)	20 ml
Acide sulfurique concentré ($d = 1,83$).	0,50 ml
Lessive de soude pure p.A. décarbonatée ($d = 1,33$)	2 ml
Solution de phosphate monopotassique 0,01 M.	$u \text{ ml } [0 < u \leq 10]$

Ces solutions sont ensuite neutralisées par l'acide sulfurique 15 N puis par la soude 0,1 N (cf. paragraphe 1), au moment du titrage, afin d'éviter la formation en milieu alcalin de carbonates dont la présence pourrait ultérieurement gêner en donnant lieu à la précipitation de carbonate d'argent.

A. Etude de l'effet tampon de la solution de borax.

Le pH des solutions à titrer doit rester constant pendant la précipitation du phosphate triargentique (8). Or après addition à des solutions types (u) de volumes v , variables, d'une solution tampon 0,1 M de borax, la mesure du pH

(*) Constructeur: Jouan, Paris.

(**) L'élément filtrant peut être simplement constitué par une couche d'amiante de Gooch de 15 mm d'épaisseur, déposée par filtration sur un carré de toile d'acier inoxydable (15 × 15 mm) au fond d'un entonnoir cylindroconique de 40 mm de diamètre, puis desséchée à l'étuve et renouvelée entre chaque détermination.

avant et après l'introduction du nitrate d'argent conduit aux observations suivantes :

a) le pII de chaque solution reste pratiquement invariable si v est au moins égal à 5 ml.

b) le pH des solutions est une fonction croissante de v qui tend vers une limite constante : il est sensiblement égal à 8,45 pour $v = 5$ ml, et à 8,75 pour $v = 10$ ml ainsi que pour $v = 20$ ml (déterminations effectuées avec une électrode de verre, sans correction).

Ces résultats m'ont incité à choisir définitivement pour v le volume de 10 ml qui assure au pH une valeur stable.

B. Etude de la précipitation du phosphate triargentique.

Le dosage des ions PO_4^{3-} est effectué à l'aide de deux solutions titrées de nitrate d'argent et de chlorure de potassium 0,03 N qui sont volumétriquement équivalentes à la solution de phosphate monopotassique 0,01 M.

L'introduction sous agitation de réactif 0,03 N dans une solution type (u) contenant 10 ml d'une solution de borax 0,1 M et de volume voisin de 60 ml peut parfois donner lieu à une précipitation incomplète et tardive du phosphate triargentique; c'est ce que l'on observe pour les faibles valeurs de u ($u < 1$ ml par exemple) lorsque l'excès $\delta'u$ de nitrate d'argent est inférieur à environ 2 ml. Pour pallier cet inconvénient on constitue avec la solution type (ou la solution à titrer) une cellule potentiométrique à électrode d'argent (*) et on y introduit le réactif titrant jusqu'à ce que la f.e.m. de cette cellule atteigne une valeur E déterminée expérimentalement et correspondant à une concentration finale des ions Ag^+ telle que $\delta'u \sim 2$ ml. Il est commode de rapporter cette valeur de E à la f.e.m. d'équivalence apparente $(E_{\text{Ag}})_e$ déterminée sur la même cellule potentiométrique pour le dosage en retour du nitrate d'argent à l'aide de chlorure de potassium par la méthode des potentiels repérés (cf. ci-après, paragraphe C); j'ai été ainsi conduit à adopter pour E la valeur

$$E = (E_{\text{Ag}})_e + 100 \text{ millivolts.}$$

Cette technique ne permet de déterminer qu'un ordre de grandeur très grossier de $\delta'u$ car la sensibilité potentiométrique est très faible au voisinage de la f.e.m. E ; l'expérience montre cependant que cette approximation est suffisante pour assurer une précipitation reproductible du phosphate triargentique.

Après cette précipitation, l'électrode d'argent et le pont sont extraits du bécher et rincés à l'eau distillée; les eaux de rinçage sont recueillies dans la solution mère dont la dilution est ensuite achevée en ajustant la masse de liquide, par pesée sur un trébuchet, à une valeur M_f voisine de 78 g (**) qui définit un volume final constant de la solution. Pour éviter toute cause d'erreur due à un déséquilibre entre le précipité et la solution résultant de la dilution, on ajoute à celle-ci un second excès $\delta''u = 2$ ml de nitrate d'argent 0,03 N et la soumet ensuite à l'agitation pendant 5 mn. L'excès total de nitrate d'argent consommé est donc devenu

$$\delta u = \delta'u + \delta''u \sim 4 \text{ ml}$$

La masse M_f de la solution qui est de l'ordre de grandeur de 80 g est alors déterminée à quelques milligrammes près sur une balance analytique.

C. Dosage de l'excès d'ions Ag^+ dans le filtrat.

La solution de masse M_f est filtrée comme il a été indiqué précédemment. On recueille ainsi un filtrat de masse M_2 qui est neutralisé et acidifié par l'acide sulfurique 15 N (au virage de la phenolphthaleïne).

(*) Formée dans le chlorure d'argent.

(**) M_f a été choisie en fonction de considérations purement pratiques, pour permettre des manipulations aisées.

L'excès d'ions Ag^+ est titré dans la solution ainsi obtenue à l'aide d'une solution de chlorure de potassium 0,03 N par la méthode des potentiels repérés (avec emploi de l'électrode d'argent qui a déjà servi lors de la précipitation du phosphate triargentique).

La f.e.m. d'équivalence apparente $(E_{\text{Ag}})_e = (E_{\text{Cl}})_e$ est déterminée au préalable lors d'un essai à blanc effectué dans les conditions identiques à celles d'un dosage réel et en présence de quantités équivalentes de nitrate d'argent et de chlorure de potassium.

Si le dosage de l'excès des ions Ag^+ dans le filtrat de masse M_2 a donné lieu à la consommation d'un volume $(\Delta u)_2$ de chlorure de potassium 0,03 N, le volume $(\Delta u)_1$ rapporté à la solution initiale aura pour expression :

$$(\Delta u)_1 = \frac{M_1}{M_2} (\Delta u)_2 \text{ ml}$$

D. Correction ϵ_p .

Le volume u' de solution titrée de nitrate d'argent apparemment équivalent aux ions PO_4^{3-} à doser se déduit du volume total employé U par la relation :

$$u' = U - (\Delta u)_1 \text{ ml}$$

il diffère du volume u effectivement équivalent aux ions PO_4^{3-} de la quantité

$$\epsilon_p = u' - u \text{ ml}$$

J'ai réuni dans le tableau XIII un ensemble de valeurs de ϵ_p déterminées expérimentalement sur des solutions types caractérisées par des valeurs variables de u .

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de ϵ_p issues de différentes déterminations relatives à un même volume u ne diffèrent de leur moyenne ϵ_m (dernière colonne du tableau) que de quantités comprises entre $\pm 0,02$ ml malgré une variation de plusieurs grammes de l'ordre de grandeur des masses M_1 correspondantes. ϵ_p est donc un volume reproductible dans les limites des erreurs expérimentales admises au cours de ce travail.

De même que dans le cas de ϵ_{Br} (dosage du brome en présence de chlore) j'ai pu écrire ϵ_p sous la forme d'une équation empirique :

$$\epsilon_p = \alpha \log (1 + u') + \beta \text{ ml} \quad (14)$$

qui s'écrit encore, après le calcul de α et β par la méthode des moindres carrés :

$$\epsilon_p = 0,469 \log (1 + u') - 0,037 \text{ millilitres de nitrate d'argent 0,03 N} \quad (12)$$

les valeurs calculées ϵ_c fournies par cette équation 12 sont reportées entre parenthèses dans la dernière colonne du tableau XIII. On peut constater qu'elle concorde de façon très satisfaisante avec les valeurs expérimentales moyennes ϵ_m (nombres en caractères gras de la même colonne); les plus grandes différences sont relatives à des valeurs de u inférieures à l'unité et restent cependant encore admissibles. Toutefois, pour les valeurs de u' inférieures ou égales à 0,2 les quantités ϵ_c sont sans signification pratique.

E. Interprétation de l'écart ϵ_p . Composition du précipité argentique.

Lorsque sur une solution type de microdosage des ions PO_4^{3-} on effectue un dosage à blanc ($u = 0$) on ne voit apparaître aucun précipité ni lors de l'addition primaire de la solution de nitrate d'argent 0,03 N ni lors de l'addition du complément $\delta'u$ de 2 ml. Il est même possible de faire croître le volume de l'excès global de réactif titrant jusqu'à 35 ml sans observer le moindre précipité.

TABLEAU XIII.

Ecart $u' - u$ en ml de nitrate d'argent 0,03 N ε_p : valeurs expérimentales ε_m : valeurs expérimentales moyennes ε_c : valeurs calculées d'après la formule 12.

AgNO ₃ 0,03 N		M ₁ g	M ₂ g	M ₁ /M ₂	AgNO ₃ 0,03 N				
u ml	U ml				Δu_2 ml	Δu_1 ml	$u' = U - \Delta u_1$ ml	$\varepsilon_p = u' - u$ ml	$\frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_c)}$
0,10	1,75 + 2 = 3,75	80,263	79,212	1,0132	3,66	3,70	0,05	— 0,05	— 0,04 (— 0,026)
0,10	1,91 + 2 = 3,91	79,957	78,413	1,0197	3,77	3,84	0,07	— 0,03	
0,10	1,97 + 2 = 3,97	80,110	78,827	1,0162	3,85	3,91	0,06	— 0,04	
0,20	2,65 + 2 = 4,65	80,011	78,986	1,0130	4,42	4,47	0,18	— 0,02	— 0,02 (— 0,004)
0,20	2,64 + 2 = 4,64	79,814	78,760	1,0133	4,41	4,46	0,18	— 0,02	
0,20	2,38 + 2 = 4,38	80,517	79,357	1,0146	4,14	4,20	0,18	— 0,02	
0,50	3,18 + 2 = 5,18	80,312	76,625	1,0481	4,38	4,58	0,60	0,10	+ 0,0875 (+ 0,056)
0,50	2,82 + 2 = 4,82	80,329	79,237	1,0137	4,20	4,25	0,57	0,07	
0,50	3,28 + 2 = 5,28	80,053	78,571	1,0188	4,62	4,70	0,58	0,08	
0,50	2,94 + 2 = 4,94	81,026	78,254	1,0354	4,20	4,34	0,60	0,10	
1,0	2,94 + 2 = 4,94	80,170	78,773	1,0177	3,75	3,82	1,12	0,12	+ 0,137 (+ 0,117)
1,0	3,21 + 2 = 5,21	81,502	80,509	1,0123	4,03	4,08	1,13	0,13	
1,0	3,40 + 2 = 5,40	80,031	78,383	1,0210	4,15	4,24	1,16	0,16	
1,0	3,46 + 2 = 5,46	80,597	79,384	1,0152	4,26	4,32	1,14	0,14	
2,0	3,97 + 2 = 5,97	80,128	78,120	1,0257	3,66	3,75	2,22	0,22	+ 0,215 (+ 0,200)
2,0	4,16 + 2 = 6,16	80,601	79,355	1,0157	3,87	3,93	2,23	0,23	
2,0	3,86 + 2 = 5,86	80,405	77,815	1,0333	3,56	3,67	2,19	0,19	
2,0	3,68 + 2 = 5,68	80,000	78,724	1,0162	3,41	3,46	2,22	0,22	
3,0	5,19 + 2 = 7,19	79,840	78,539	1,0165	3,87	3,93	3,26	0,26	+ 0,242 (+ 0,257)
3,0	5,12 + 2 = 7,12	79,915	77,987	1,0248	3,79	3,88	3,24	0,24	
3,0	5,20 + 2 = 7,20	80,396	78,405	1,0254	3,86	3,96	3,24	0,24	
3,0	4,98 + 2 = 6,98	80,129	79,00	1,0143	3,70	3,75	3,23	0,23	
4,0	5,72 + 2 = 7,72	80,309	76,541	1,0492	3,28	3,440	4,28	0,28	+ 0,276 (+ 0,301)
4,0	5,96 + 2 = 7,96	80,796	79,549	1,0156	3,65	3,70	4,26	0,26	
4,0	6,35 + 2 = 8,35	80,054	78,823	1,0156	4,00	4,06	4,29	0,29	
4,0	5,95 + 2 = 7,95	80,310	79,273	1,0130	3,65	3,69	4,26	0,26	
4,0	6,21 + 2 = 8,21	79,936	77,820	1,0271	4,79	4,92	4,29	0,29	
5,0	7,04 + 2 = 9,04	80,645	79,536	1,0139	3,68	3,73	5,31	0,31	+ 0,330 (+ 0,338)
5,0	7,10 + 2 = 9,10	80,691	79,446	1,0157	3,72	3,77	5,33	0,33	
5,0	7,62 + 2 = 9,62	80,316	78,247	1,0258	4,16	4,28	5,34	0,34	
5,0	7,56 + 2 = 9,56	80,327	78,525	1,0229	4,13	4,22	5,34	0,34	
6,0	8,47 + 2 = 10,47	80,170	79,069	1,0139	4,10	4,14	6,33	0,33	+ 0,347 (+ 0,368)
6,0	8,38 + 2 = 10,38	80,884	79,147	1,0219	3,98	4,03	6,35	0,35	
6,0	8,35 + 2 = 10,35	79,988	78,897	1,0138	3,92	3,98	6,35	0,35	
6,0	8,36 + 2 = 10,36	80,161	78,224	1,0247	3,89	4,00	6,36	0,36	
7,0	9,57 + 2 = 11,57	93,067	91,175	1,0207	4,19	4,27	7,40	0,40	+ 0,394 (+ 0,395)
7,0	9,31 + 2 = 11,31	80,112	78,967	1,0145	3,86	3,91	7,40	0,40	
7,0	10,20 + 2 = 12,20	80,010	78,445	1,0199	4,72	4,81	7,39	0,39	
7,0	8,99 + 2 = 10,99	85,312	84,000	1,0156	3,53	3,59	7,40	0,40	
7,0	9,13 + 2 = 11,13	80,026	78,750	1,0162	3,69	3,75	7,38	0,38	
8,0	10,66 + 2 = 12,66	80,081	78,790	1,0164	4,16	4,22	8,44	0,44	+ 0,440 (+ 0,449)
8,0	10,66 + 2 = 12,66	80,631	79,178	1,0183	4,14	4,21	8,45	0,45	
8,0	10,42 + 2 = 12,42	80,342	79,040	1,0165	3,90	3,97	8,45	0,45	
8,0	10,12 + 2 = 12,12	80,542	79,042	1,0190	3,64	3,70	8,42	0,42	
9,0	11,38 + 2 = 13,38	83,243	81,497	1,0214	3,86	3,94	9,44	0,44	+ 0,447 (+ 0,440)
9,0	11,04 + 2 = 13,04	80,120	78,164	1,0250	3,51	3,59	9,45	0,45	
9,0	11,20 + 2 = 13,20	84,258	82,897	1,0164	3,67	3,75	9,45	0,45	
9,0	10,80 + 2 = 12,80	80,011	78,793	1,0154	3,30	3,35	9,45	0,45	
10,0	12,50 + 2 = 14,50	80,085	75,516	1,0605	3,80	4,03	10,47	0,47	+ 0,457 (+ 0,459)
10,0	12,46 + 2 = 14,46	80,160	79,064	1,0138	3,94	3,99	10,45	0,45	
10,0	12,56 + 2 = 14,56	80,166	78,789	1,0175	4,04	4,11	10,45	0,45	
10,0	12,42 + 2 = 14,42	80,180	73,664	1,0884	3,80	3,96	10,46	0,46	

En conséquence, on peut supposer qu'en la présence effective d'ions $\text{PO}_4^{=}$ ($u \neq 0$) il doit précipiter un phosphate triargentique pur de couleur jaune caractéristique. Or la couleur observée est souillée de noir; l'existence de l'écart ε_p semble en outre impliquer que le précipité doit contenir un excès d'argent.

L'analogie formelle qui existe entre les expressions des « écarts » ε_p (équation 12) et ε_{Br} (équation 8) incite à penser qu'ils résultent de causes semblables.

Dans le cas de ε_{Br} le phénomène responsable est l'entraînement de chlorure d'argent par le précipité de bromure d'argent; ε_p devrait parallèlement correspondre à l'entraînement de sels d'argent par le phosphate triargentique.

Il est donc logique de supposer que ε_p dépende de la concentration de tout ion pouvant éventuellement donner naissance à un sel « entraîné », tout comme ε_{Br} dépend de la teneur en ions Cl^- de la solution. Les sels simples d'argent peu solubles et susceptibles de précipiter sont le métaborate AgBO_2 , le sulfate Ag_2SO_4 ou l'hydroxyde d'argent $\text{Ag}(\text{OH})$.

Or l'expérience montre que toutes autres conditions étant égales d'ailleurs, l'écart ε_{Br} ne varie pas sensiblement en fonction des concentrations en ions BO_2^- ou $\text{SO}_4^{=}$ de la solution; par contre il croît de façon quasi linéaire en fonction de la concentration finale en ions Ag^+ (correspondant à des volumes δu de l'excès de nitrate d'argent compris entre 4 et 16 ml).

Il résulte de ces observations qu'il est vraisemblable que la précipitation de phosphate triargentique soit accompagnée d'une coprécipitation d'hydroxyde d'argent, à l'exclusion de sulfate ou de métaborate d'argent.

L'hydroxyde d'argent en se déshydratant donnerait naissance à l'oxyde noir Ag_2O , altérant ainsi la coloration jaune du précipité principal.

4. Mode opératoire définitif du microdosage du phosphore dans les composés organiques.

Les résultats des précédentes recherches conduisent au mode opératoire suivant.

On traite un échantillon analytique de masse μ mg (de l'ordre de grandeur de 5 mg) en mettant en œuvre la technique décrite au paragraphe 1. Elle comporte l'attaque proprement dite par l'acide sulfurique et la préparation de la solution « neutre » d'ions $\text{PO}_4^{=}$ à titrer dans un bécher taré en verre Pyrex de 100 ml de forme haute. Elle se termine par l'addition au moment du titrage d'une solution de soude 0,1 N jusqu'à virage au rose de l'indicateur phénolphthaleïne.

Cette solution est tamponnée par 10 ml d'une solution de borax 0,1 M et diluée avec de l'eau distillée bouillie (exemple de CO_2) jusqu'à un volume d'environ 60 ml; elle sert ensuite à constituer une cellule d'argentométrie potentiométrique (cf. première partie, figure 2) dans laquelle on introduit sous agitation une solution de nitrate d'argent 0,03 N jusqu'à ce que la f.e.m. de la cellule atteigne la valeur $E = (E_{Ag})_e + 100$ millivolts (cf. paragraphe C).

Les électrodes et le pont de nitrate de potassium sont extraits du bécher et rincés. La solution est diluée de façon que sa masse M_f déterminée par pesée sur un trébuchet soit de l'ordre de grandeur de 78 g. Après addition de 2 ml supplémentaires de réactif titrant et agitation pendant 5 mn la masse M_1 de la solution est déterminée à quelques milligrammes près. Le précipité est ensuite éliminé par filtration (paragraphe 2 et 3 C) et le filtrat est recueilli dans un bécher taré; sa masse M_2 est également déterminée à quelques milligrammes près.

Les ions Ag^+ du filtrat sont dosés par une solution de chlorure de potassium 0,03 N par la méthode des potentiels repérés jusqu'à la f.e.m. d'équivalence $(E_{Ag})_e$ préalablement déterminée pour un volume final de titrage V_f voisin de 90 ml.

Si U et Δu_2 sont les volumes des solutions 0,03 N de nitrate d'argent et de chlorure de potassium effectivement

consommés, le volume u' de nitrate d'argent apparemment équivalent aux ions $\text{PO}_4^{=}$ à doser est donné par la formule :

$$u' = U - \Delta u_2 \times \frac{M_1^{(*)}}{M_2} \text{ ml}$$

Il est alors possible de calculer la correction ε_p d'après l'équation 12 (paragraphe 3 D) et par suite le volume u de nitrate d'argent 0,03 N effectivement équivalent aux ions $\text{PO}_4^{=}$: $u = u' - \varepsilon_p$ ml.

On ne perdra pas de vue que la valeur trouvée pour u doit satisfaire à la double inégalité $0,2 \leq u \leq 10$ ml qui définit le domaine de validité du calcul de ε_p ; il reste cependant possible d'abaisser la limite inférieure de 0,2 ml au volume équivalent à une goutte de réactif titrant si l'on prend la précaution d'introduire avant titrage dans la solution examinée un volume exactement mesuré supérieur à 0,2 ml de solution type de phosphate monopotassique que l'on retrace ensuite du volume total de réactif titrant consommé U .

La teneur en phosphore cherchée s'obtient finalement d'après la formule :

$$(P) \% = 30,980 \times \frac{u}{\mu}$$

dans laquelle u est exprimé en ml et μ en mg.

5. Résultats et Conclusion.

J'ai réuni dans le tableau XIV les résultats des microdosages du phosphore effectués sur des composés organiques divers.

Leur examen montre que d'une façon générale les erreurs expérimentales absolues η_i de la détermination de la teneur (P) % sont au plus égales à $\pm 0,1$ %.

L'erreur moyenne $\frac{\sum |\eta_i|}{n}$ est voisine de 0,12 % et s'abaisse d'ailleurs à 0,08 % si l'on ne tient compte que des teneurs moyennes $(P)_m$ % déterminées pour chaque composé.

Il est intéressant de mentionner que la présence d'halogènes dans l'échantillon soumis à l'analyse n'apporte aucune perturbation au titrage argentométrique des ions $\text{PO}_4^{=}$; il n'apparaît en effet aucun ion halogénure dans la solution issue de la minéralisation d'après LIEB.

II. — Microdosage de l'arsenic par minéralisation dans l'acide sulfurique et argentométrie potentiométrique (22).

Il semblait possible d'étendre au microdosage de l'arsenic la méthode élaborée pour le phosphore; en raison des deux observations suivantes :

1^o la technique de minéralisation dans l'acide sulfurique décrite pour les composés organiques phosphorés est applicable aux composés arsénisés (29 e). L'arsenic passe alors sous forme d'ions $\text{AsO}_4^{=}$.

2^o Le produit de solubilité de l'arséniate triargentique est plus faible que celui du phosphate triargentique ($S_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 10^{-20,8}$; $S_{\text{Ag}_3\text{AsO}_4} = 10^{-22}$); la précipitation quantitative de l'arséniate triargentique est d'ailleurs utilisée en macroanalyse (3 b).

(*) Il est inutile de soustraire de M_1 (qui est de l'ordre de grandeur de 80 g) la masse du précipité de Ag_3PO_4 (qui est de l'ordre de grandeur de quelques milligrammes); par contre, dans le cas de substances liquides il convient de déduire de M_1 la masse des déchets de verre provenant de l'ampoule capillaire utilisée.

TABLEAU XIV.

Substance analysée	(P) %		μ mg	M ₁ g	M ₂ g	U ml	Δu_2 ml	Δu_1 ml	u' ml	ε_p ml	u ml
	Calculé	Trouvé									
Chlorure de triphénylbenzylphosphonium C ₂₅ H ₂₂ ClP	7,97	7,76	10,32	87,157	84,535	7,65	4,70	4,84	2,81	0,23	2,58
Phosphate de trihexyle .. C ₁₈ H ₃₉ O ₄ P	8,84	8,88	4,339	81,286	81,174	6,21	4,81	4,825	1,385	0,14	1,245
Sel de cyclohexylamine du phosphate acide de diphényle..... C ₁₈ H ₂₄ O ₄ NP	8,87	8,92 8,88	5,417 5,230	90,462 85,421	89,500 83,935	5,60 5,60	3,84 3,86	3,88 3,92	1,72 1,68	0,16 0,16	1,56 1,52
Phosphate de triphényle. C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	9,49	9,65 9,44	3,498 5,508	85,650 95,46	84,382 94,115	5,06 6,06	3,65 4,15	3,70 4,21	1,36 1,85	0,13 0,17	1,23 1,68
Aminophosphonate de di- benzyle C ₁₄ H ₁₆ O ₃ NP	11,17	11,08 10,93	6,260 4,763	95,060 93,730	94,090 92,200	6,41 5,90	3,92 4,01	3,96 4,08	2,45 1,82	0,21 0,14	2,24 1,68
Chlorure du phosphate acide de diphényle..... C ₁₂ H ₁₀ O ₃ ClP	11,53	11,50	7,43	79,994	79,307	7,56	4,52	4,56	3,00	0,24	2,76
Triphénylphosphine C ₁₈ H ₁₅ P	11,81	11,91 11,91	8,40 8,35	80,064 90,947	78,522 88,720	8,70 8,46	5,10 4,85	5,20 4,98	3,50 3,48	0,268 0,268	3,232 3,212
Phosphite acide de diben- zyle..... C ₁₄ H ₁₆ O ₃ P	11,81	11,85 11,60 11,89	15,90 9,47 3,10	87,773 83,703 81,573	86,578 81,076 79,397	11,50 8,56 6,55	5,00 4,60 5,10	5,06 4,74 5,23	6,44 3,82 1,32	0,36 0,28 0,13	6,08 3,54 1,19
Méthane phosphonate de diphényle..... C ₁₃ H ₁₃ O ₃ P	12,48	12,71 12,36	4,092 4,301	78,982 79,044	76,735 76,921	6,42 6,57	4,40 4,55	4,53 4,675	1,89 1,895	0,19 0,19	1,70 1,70
Acide <i>p</i> -bromobenzène phosphonique C ₆ H ₆ O ₃ BrP	13,07	13,15	10,50	73,028	70,626	8,21	3,32	3,43	4,78	0,32	4,46
Acide <i>p</i> -méthoxy <i>m</i> -chlorobenzène phosphonique C ₇ H ₈ O ₄ ClP	13,91	14,17 13,94	4,700 5,667	84,815 91,720	82,700 89,500	5,63 6,84	3,13 3,92	3,26 4,05	2,37 2,79	0,212 0,24	2,158 2,55
Acide <i>p</i> -bromo benzène- phosphineux C ₆ H ₆ O ₂ BrP	14,02	13,91	9,48	84,487	82,985	8,50	3,86	3,93	4,57	0,312	4,258
Acide tétraline phospho- nique C ₁₀ H ₁₃ O ₃ P	14,60	14,63	4,58	80,176	78,586	7,12	4,57	4,64	2,48	0,216	2,264
Acide styrolène phospho- nique C ₈ H ₈ O ₃ P	16,82	16,98 16,75 16,97	5,394 7,888 5,48	79,954 80,000 80,278	77,646 77,963 78,745	8,24 9,10 7,80	4,88 4,40 4,46	5,03 4,52 4,54	3,21 4,58 3,26	0,255 0,31 0,257	2,955 4,267 3,003
Fluorure du phosphate acide de diisopropyle ... C ₆ H ₁₄ O ₃ FP	16,82	16,55 17,17	4,202 10,673	75,680 82,562	73,691 81,145	7,00 10,83	4,42 4,43	4,54 4,506	2,46 6,324	0,215 0,368	2,245 5,956
Phosphate de triéthyle... C ₆ H ₁₆ O ₄ P	17,01	17,10 17,15	7,949 7,290	84,940 79,993	83,615 78,011	9,50 9,52	4,72 5,12	4,795 5,18	4,705 4,34	0,317 0,303	4,388 4,037
Diméthylamino phospho- nate de diéthyle C ₆ H ₁₆ O ₃ NP	17,10	17,06 17,08	4,049 8,283	77,460 84,063	76,605 82,845	7,46 9,92	4,96 4,96	5,015 5,03	2,445 4,89	0,214 0,323	2,231 4,567
Méthane phosphonate de diisopropyle C ₇ H ₁₇ O ₃ P	17,19	17,39 17,27	3,444 6,542	80,906 79,941	79,810 78,578	6,68 8,95	4,48 4,93	4,54 5,015	2,14 3,935	0,195 0,287	1,945 3,648

TABLEAU XIV (Suite).

Substance analysée	(P) %		μ mg	M_1 g	M_2 g	U ml	Δu_2 ml	Δu_1 ml	u' ml	ε_P ml	u ml
	Calculé	Trouvé									
Cyanure du diméthylaminophosphonate acide d'isopropyle (Tabun) ... $C_6H_{13}O_2N_2P$	17,59	17,49 17,66	8,943 6,490	83,908 77,760	82,413 75,760	10,00 8,91	4,53 4,79	4,61 4,92	5,39 3,99	0,34 0,29	5,05 3,70
Acide <i>p</i> -méthoxy benzène phosphineux $C_7H_9O_3P$	18,00	18,04	5,745	80,406	78,875	7,88	4,18	4,26	3,62	0,274	3,346
Phosphate acide de diisopropyle $C_6H_{15}O_3P$	18,64	18,50 18,33	7,516 3,080	75,737 74,859	74,227 73,542	11,03 5,02	6,10 2,98	6,22 5,03	4,81 1,99	0,32 0,17	4,49 1,82
Acide cyclohexane phosphonique $C_6H_{13}O_3P$	18,87	18,75	6,906	81,007	78,330	8,74	4,16	4,25	4,49	0,309	4,181
Diffuorure de l'acide diéthylamino phosphonique $C_4H_{10}ONF_2P$	19,72	19,71 19,75	6,994 5,698	79,955 76,778	78,438 75,355	9,45 8,48	4,59 4,48	4,68 4,56	4,77 3,92	0,32 0,287	4,45 3,633
Pyrophosphate de tétraéthyle $C_8H_{20}O_7P_2$	21,35	21,26 21,38	7,400 8,606	86,308 78,033	84,701 77,149	10,56 10,91	5,04 4,55	5,135 4,60	5,425 6,31	0,341 0,367	5,084 5,944
Acide benzène phosphineux $C_6H_7O_2P$	21,80	22,02	8,50	80,932	79,455	11,45	4,91	5,00	6,45	0,38	6,07
Fluorure de méthane phosphonate acide d'isopropyle (Sarin) $C_4H_{10}O_2FP$	22,11	21,92 22,33	2,901 2,932	81,918 81,000	80,755 79,803	7,00 7,07	4,68 4,68	4,747 4,75	2,253 2,32	0,20 0,206	2,053 2,114

J'ai donc réétudié, point par point, les différentes modalités du microdosage du phosphore dans leur application au cas de l'arsenic. Pour constituer des solutions types il m'a tout d'abord été indispensable de disposer d'une liqueur étalon d'ions $AsO_4^{=}$ que j'ai pu préparer d'après le mode opératoire suivant.

Dans une fiole d'erlenmeyer de 100 ml à bec on introduit un micro-bécher dans lequel on a pesé 989,1 mg d'anhydride arsénieux ($1/200 As_2O_3$), puis successivement 6 ml de lessive de soude 10 N ($d = 1,33$) (*) et 20 ml d'eau distillée. On agite pendant 5 mn et chauffe au bain-marie en poursuivant l'agitation jusqu'à dissolution complète.

Après refroidissement on oxyde les ions arsénieux en ions arséniques; à cet effet on place un entonnoir dans le col de l'erlenmeyer et y introduit goutte à goutte 12 ml de perhydrol à 30 %, ce qui donne lieu à un abondant dégagement gazeux. On agite, chauffe au bain-marie bouillant pendant 30 mn et porte à l'ébullition pour détruire l'excès de perhydrol.

La solution est neutralisée par de l'acide sulfurique concentré (qualité pour toxicologie) en présence de phénolphthaléine comme indicateur puis acidifiée par deux gouttes supplémentaires d'acide; on la porte ensuite à l'ébullition pendant 10 mn pour chasser l'anhydride carbonique éventuellement présent. On laisse refroidir et vérifie que l'oxydation a été complète par le contrôle de l'absence d'ions arsénieux. Après dilution à un litre dans une fiole jaugée, on obtient une solution d'arséniate de sodium

0,01 M. L'influence du sulfate de sodium et de l'excès d'acide sulfurique contenus dans cette solution sera pratiquement négligeable dans les recherches ultérieures.

1. Recherches préliminaires.

Les solutions types destinées à l'étude du microdosage de l'arsenic ont même composition que dans le cas du phosphore mais elles sont caractérisées par le volume de solution arsénique 0,01 M que l'on y introduit ou par le volume équivalent de réactif titrant.

Elles ont tout d'abord permis de vérifier qu'il était impossible de doser directement les ions $AsO_4^{=}$ par argentométrie par potentiels repérés du fait de l'insuffisance de la sensibilité potentiométrique et que le dosage en retour d'un éventuel excès d'ions Ag^+ ne pouvait être effectué qu'après élimination du précipité d'arséniate triargentique.

Par application pure et simple au dosage des ions $AsO_4^{=}$ de la technique décrite pour le cas des ions $PO_4^{=}$ on constate que le volume u' de nitrate d'argent 0,03 N consommé au cours des titrages diffère du volume équivalent u d'une quantité $\varepsilon_{As} = u' - u$ qui, pour une même valeur de u est supérieure à la correction ε_P calculée à l'aide de la formule 12.

Ainsi par exemple, pour $u = 2,47$ ml, le dosage des ions $AsO_4^{=}$ fournit $u' = 2,79$ ml, soit $\varepsilon_{As} = u' - u = 0,32$ alors que pour cette valeur de u l'équation 12 fournit, par approximations successives, $\varepsilon_P = 0,23$ ml.

J'ai enfin observé que lors de l'introduction du réactif titrant la précipitation d'arséniate triargentique était nettement plus rapide que celle du phosphate.

(*) Cette quantité de soude est sensiblement double de celle qui serait nécessaire à la salification de l'anhydride arsénieux à l'état d'arsénite trisodique.

Cette dernière remarque m'a incité à réétudier l'influence de l'excès de réactif titrant δu sur la précipitation de l'arséniate triargentique. Dans le cas du phosphore δu comportait deux fractions $\delta'u$ et $\delta''u$. Dans le cas de l'arsenic, on établit aisément que l'on peut supprimer l'addition complémentaire $\delta''u$. L'excès de nitrate d'argent se limite donc à $\delta'u$.

2. Etude de l'excès de réactif titrant $\delta'u$.

Rappelons que le réactif titrant est introduit dans la cellule potentiométrique jusqu'à ce que sa f.e.m. atteigne la valeur $E = (E_{Ag})_e + \Delta E$ (dans le cas du phosphore, $\Delta E = 100$ millivolts).

A l'étude de l'influence de $\delta'u$ on peut donc substituer celle de ΔE que l'on a intérêt à choisir aussi petit que possible.

Toutefois, pour les faibles teneurs de la solution en ions AsO_4^{3-} , un abaissement excessif de ΔE donne lieu à une précipitation lente et incomplète de l'arséniate triargentique.

J'ai ainsi été conduit à adopter pour ΔE la valeur de 80 millivolts. Elle permet de précipiter l'arséniate triargentique dans une solution type ne contenant que 0,05 ml de la solution d'arséniate de sodium 0,01 M.

Une dernière différence entre les techniques de titrage des ions PO_4^{3-} et AsO_4^{3-} réside enfin dans la dilution des solutions titrantes de nitrate d'argent et de chlorure de potassium. Le titre en est 0,03 N dans le cas du phosphore et peut être abaissé à 0,015 N dans celui de l'arsenic. Ces dilutions correspondent à la limite de reproductibilité des valeurs expérimentales ε_p et ε_{As} à $\pm 0,02$ ml près de réactif titrant, ce qui est d'ailleurs compatible avec l'emploi des burettes classiques de microanalyse. En outre, malgré la valeur défavorable du coefficient de calcul dans le cas de l'arsenic $[(As)/(P) \sim 2,42]$, le titre 0,015 N permet de conserver une précision absolue des plus satisfaisantes pour le microdosage de cet élément.

3. Etude de ε_{As} .

L'étude de ε_{As} sur une série de solutions types est conduite de façon quasi identique à celle qui a été effectuée pour ε_p . Afin d'éviter une redite inutile des détails opératoires, je me suis contenté de faire apparaître leurs différences caractéristiques dans le tableau XV.

extraction et lavage des électrodes, doit être suivie par cinq minutes d'agitation pour parfaire l'équilibre entre cette solution et le précipité d'arséniate triargentique.

Comme dans le cas du phosphore, l'ordre de grandeur de la masse M_1 peut varier entre de très larges limites; il est cependant nécessaire que les masses réelles M_1 et M_2 soient déterminées à quelques milligrammes près.

Les déterminations ainsi effectuées ont permis d'obtenir les résultats rassemblés dans le tableau XVI où les symboles figurant en tête des colonnes ont la même signification que dans le tableau XIV relatif au phosphore; on constate effectivement que les écarts maxima entre les moyennes ε_m des déterminations expérimentales ε_{As} relatives à une même valeur de u et les valeurs extrêmes de ε_{As} sont comprises entre $\pm 0,02$ ml. ε_{As} est donc un volume reproductible dans les limites des erreurs expérimentales normalement admises.

ε_{As} peut en outre se mettre comme ε_p sous la forme d'une loi empirique qui s'écrit ici :

$$\varepsilon_{As} = 0,223 \log (1 + u') + 0,058 \quad (13)$$

(ml de nitrate d'argent 0,015 N)

Les coefficients numériques de cette équation ont été également calculés par application de la méthode des moindres carrés.

Les valeurs calculées ε_c fournies par la formule (13) figurent entre parenthèses dans la dernière colonne du tableau XVI. Elles concordent d'une façon remarquable avec les valeurs expérimentales moyennes ε_m (nombres en caractères gras de la même colonne).

L'écart ε_{As} est vraisemblablement dû à la coprecipitation d'arséniate triargentique et d'hydroxyde d'argent. Ce dernier, en se déshydratant, donnerait naissance à l'oxyde noir Ag_2O . En accord avec cette hypothèse on constate que le précipité argentique est toujours souillé de noir alors qu'il serait rouge brique s'il était constitué d'arséniate pur.

4. Mode opératoire de microdosage de l'arsenic dans les composés organiques.

Ce mode opératoire est quasi identique à celui qui a été décrit pour le microdosage du phosphore, les seuls détails qui différencient les techniques mises en œuvre dans l'un ou l'autre cas ont été déjà réunis dans le tableau XV et

TABLEAU XV.

	Microdosage du phosphore	Microdosage de l'arsenic
Solution étalon	KH_2PO_4 0,01 M	Na_3AsO_4 0,005 M (*)
Solutions titrantes	$AgNO_3$ 0,03 N KCl 0,03 N	$AgNO_3$ 0,015 N KCl 0,015 N
f.e.m. finale de précipitation par $AgNO_3$ en excès	$(E_{Ag})_e + 100$ millivolts	$(E_{Ag})_e + 80$ millivolts
Excès complémentaire de nitrate d'argent	$\delta'u = 2$ ml	$\delta'u = 0$
Masse de dilution finale après extraction et lavage des électrodes	$M_f \sim 78$ grammes $M_1 \neq M_f + 2$ grammes	$M_f = M_1 \sim 80$ grammes

(*) Préparée à partir de la solution 0,01 M par dilution.

Il convient simplement de remarquer que la dilution de la solution mère à la masse finale $M_f = M_1 \sim 80$ g après

complétés par les remarques qui lui font immédiatement suite.

TABEAU XVI.

Ecart $u' - u$ en ml de nitrate d'argent 0,015 N

ε_{As} : valeurs expérimentales

ε_m : valeurs expérimentales moyennes

ε_c : valeurs calculées d'après la formule 13.

AgNO ₃ 0,015 N		M ₁ g	M ₂ g	M ₁ /M ₂	AgNO ₃ 0,015 N				
u ml	U ml				Δu_2 ml	Δu_1 ml	$u' = U - \Delta u_1$ ml	$\varepsilon_{As} = u' - u$ ml	ε_m (ε_c)
0,10 0,10	2,84 2,95	80,580 70,782	79,710 69,500	1,011 1,018	2,65 2,73	2,68 2,78	0,16 0,17	0,06 0,07	0,065 (0,073)
0,50 0,50 0,50 0,50	3,57 3,38 3,47 2,97	79,767 75,867 77,225 82,820	77,600 74,445 76,010 81,704	1,028 1,019 1,016 1,014	2,90 2,71 2,82 2,35	2,98 2,76 2,865 2,38	0,59 0,62 0,605 0,59	0,09 0,12 0,105 0,09	0,101 (0,104)
1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	3,38 3,69 4,05 3,88 4,14	79,920 87,125 78,046 69,678 77,470	78,310 85,830 77,095 68,536 76,212	1,020 1,015 1,012 1,017 1,017	2,23 2,51 2,86 2,68 2,97	2,27 2,56 2,90 2,73 3,02	1,11 1,13 1,15 1,15 1,12	0,11 0,13 0,15 0,15 0,12	0,132 (0,131)
2,0 2,0 2,0 2,0 2,0	5,17 5,20 5,83 4,21 4,60	81,840 75,823 84,715 84,205 76,725	80,943 74,800 83,805 83,129 74,910	1,011 1,014 1,011 1,013 1,024	3,00 2,98 3,63 3,01 2,37	3,02 3,02 3,67 3,05 2,43	2,15 2,18 2,16 2,16 2,17	0,15 0,18 0,16 0,16 0,17	0,164 (0,169)
3,0 3,0 3,0 3,0	6,07 5,68 6,49 5,92	86,125 79,764 82,120 84,500	84,817 78,652 80,363 82,927	1,015 1,014 1,022 1,019	2,80 2,42 3,25 2,68	2,86 2,46 3,30 2,725	3,21 3,22 3,19 3,195	0,21 0,22 0,19 0,195	0,204 (0,197)
4,0 4,0 4,0	7,27 7,10 7,27	71,861 78,825 82,825	70,283 77,488 81,517	1,021 1,017 1,016	2,98 2,84 3,01	3,045 2,89 3,06	4,225 4,21 4,21	0,225 0,21 0,21	0,215 (0,218)
5,0 5,0 5,0	8,55 8,18 8,37	81,905 76,400 76,210	77,325 74,800 75,000	1,059 1,021 1,016	3,14 2,90 3,09	3,31 2,96 3,19	5,24 5,22 5,23	0,24 0,22 0,23	0,23 (0,235)
6,0 6,0 6,0	9,27 9,13 9,82	78,710 73,800 84,366	75,985 72,220 83,235	1,036 1,022 1,014	2,90 2,82 3,52	3,00 2,88 3,57	6,27 6,25 6,25	0,27 0,25 0,25	0,257 (0,250)
7,0 7,0 7,0	10,40 11,16 10,57	78,420 80,910 78,950	76,500 79,215 77,613	1,025 1,021 1,017	3,04 3,81 3,25	3,12 3,89 3,30	7,28 7,27 7,27	0,28 0,27 0,27	0,273 (0,263)
8,0 8,0 8,0	11,40 10,83 11,85	83,205 82,192 88,980	82,175 80,547 87,440	1,013 1,020 1,018	3,09 2,50 3,50	3,13 2,55 3,56	8,27 8,28 8,29	0,27 0,28 0,29	0,28 (0,274)
9,0 9,0 9,0	12,675 12,16 12,57	88,013 80,442 90,940	86,927 79,320 89,240	1,012 1,014 1,019	3,37 2,84 3,24	3,41 2,89 3,30	9,265 9,27 9,27	0,265 0,27 0,27	0,270 (0,284)
10,0 10,0 10,0 10,0 10,0	13,92 13,635 13,44 14,01 13,66	86,335 77,160 86,223 99,351 87,709	84,900 75,700 83,777 98,080 86,520	1,017 1,019 1,029 1,012 1,014	3,60 3,305 3,04 3,65 3,31	3,66 3,36 3,14 3,70 3,355	10,26 10,275 10,30 10,31 10,315	0,26 0,275 0,30 0,31 0,315	0,292 (0,293)

Après avoir calculé ε_{As} par application de l'équation (13) on obtiendra finalement le volume de nitrate d'argent 0,015 N équivalent aux ions $AsO_4^{=}$ à doser par la relation $u = u' - \varepsilon_{As}$ ml. La valeur de u ainsi déterminée doit satisfaire à la double inégalité $0,1 \leq u \leq 10$ ml qui définit le domaine de validité du calcul de ε_{As} . La limite inférieure 0,1 ml a été choisie en tenant compte des résultats du tableau XV qui montrent que, pour cette valeur de u , ε_{As} est du même ordre de grandeur que le volume à déterminer. Il reste cependant possible d'abaisser cette limite à un volume équivalent à une goutte de réactif titrant si l'on prend la précaution d'introduire, avant titrage, dans la solution examinée, un volume exactement mesuré et supérieur à 0,1 ml de solution arsénique type que l'on retranche ensuite du volume total de réactif titrant consommé U .

La teneur en arsenic cherchée est fournie par la formule

$$(As) \% = 37,486 \times \frac{u}{\mu}$$

dans laquelle u est exprimé en ml de liqueur de nitrate d'argent 0,015 N et μ en mg.

Dans le tableau XVII sont réunis les résultats des microdosages de l'arsenic effectués sur différents composés organiques. Leur examen montre que d'une façon générale les erreurs expérimentales absolues η_i de la détermination de la teneur (As) % restent comprises entre les limites classiques de $\pm 0,2$ %; quant à l'erreur moyenne $\frac{\sum |\eta_i|}{n}$

elle est inférieure à 0,15 %.

Pas plus que dans le cas du phosphore, la présence d'halogènes dans les substances soumises à l'analyse ne perturbe le microdosage de l'arsenic.

A quelques modifications près, j'ai donc pu effectivement étendre la méthode de microdosage du phosphore au cas de l'arsenic en assurant d'ailleurs le respect de la précision microanalytique classique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'analyse organique élémentaire se distingue de l'analyse chimique générale par la dualité nécessaire des phases successives qu'elle doit comporter, savoir :

- 1) la minéralisation des éléments à doser;
- 2) le dosage proprement dit de ces éléments sous forme minérale.

Il en résulte que les conditions du dosage peuvent être parfaitement reproductibles si celles de la minéralisation sont définies par l'application d'un protocole rigoureux.

Sur la base de cette observation, j'ai pu mettre au point et développer dans le cadre de la *microanalyse* élémentaire organique, l'emploi d'une méthode de dosage par argentométrie potentiométrique fondée sur le repérage des potentiels absolus de l'électrode d'argent bien que la composition ionique de la solution ait sur ces grandeurs une influence sensible.

Cette méthode s'est avérée particulièrement précieuse lors de son couplage à des moyens de minéralisation qui fournissent des solutions d'ions à doser dont la haute concentration saline, jointe à la grande dilution des réactifs titrants, contribue à faire disparaître le saut de potentiel classique du point final de titrage (attaques par le peroxyde de sodium ou par l'acide nitrique et le perhydrol dans l'acide sulfurique concentré).

TABLEAU XVII.

Substance analysée	As %		μ mg	M_1 g	M_2 g	U ml	Δu_2 ml	Δu_1 ml	u' ml	ε_{As} ml	u ml
	Calculé	Trouvé									
Acide <i>p</i> -anthranylphényl- arsonique $C_{20}H_{15}O_3As$	19,80	19,88 20,12	6,461 6,400	84,775 82,120	83,045 84,300	5,96 5,92	2,28 2,20	2,32 2,27	3,64 3,65	0,21 0,21	3,43 3,44
Acide anthranylène bis (<i>p</i> -phényl arsonique) + 1 H_2O $C_{26}H_{22}O_7As_2$	25,13	24,96 25,28	6,204 7,066	82,775 91,700	80,682 89,155	6,27 7,00	1,87 1,95	1,92 2,00	4,35 5,00	0,215 0,23	4,135 4,77
10 chloro 9,10-dihydro phénarsazine $C_{12}H_9NClAs$	26,99	26,88 26,89	5,809 3,258	80,127 82,705	79,042 80,005	6,55 4,30	2,12 1,73	2,16 1,78	4,39 2,52	0,22 0,18	4,17 2,34
10 chloro 9,10-dihydro- arsacridine $C_{13}H_{10}ClAs$	27,08	26,99 27,02	4,995 4,734	85,925 84,907	82,907 83,000	5,74 5,27	1,90 1,55	1,94 1,59	3,80 3,68	0,21 0,21	3,59 3,47
Benzène-arsinite de diiso- propyle $C_{12}H_{19}O_2As$	27,72	27,81 27,57	7,872 3,626	84,445 78,817	82,895 76,125	8,24 4,90	2,10 1,99	2,14 2,03	6,10 2,87	0,256 0,20	5,844 2,67
Acide nitroarsanilique ... $C_6H_7O_5N_2As$	28,59	28,63 28,68	7,790 5,939	76,875 86,930	75,455 85,522	8,92 7,66	2,65 2,81	2,70 2,87	6,22 4,79	0,265 0,22	5,955 4,570
Acide benzène arsonique. $C_6H_7O_3As$	37,08	37,49 37,20	5,463 5,325	88,700 88,562	86,525 86,710	7,46 7,37	1,72 1,81	1,76 1,85	5,70 5,62	0,23 0,23	5,47 5,29

Le repérage des potentiels ne permet pas seulement de déterminer des points d'équivalence (microdosages des ions Cl^- ou Br^- ou I^- après minéralisation par le peroxyde de sodium) mais également, lorsque ces « points » sont inexistantes (microdosage argentométrique des ions Br^- en présence d'ions Cl^- donnant lieu à une coprécipitation des deux halogénures d'argent), de leur substituer des points finaux de titrage conventionnels mais rigoureusement définis et comportant l'emploi de formules de correction.

L'intérêt de la méthode des potentiels repérés ne se limite pas d'ailleurs à son application à des titrages directs; c'est ainsi que lors de la précipitation primaire des anions PO_4^{3-} et AsO_4^{3-} par une solution titrée de nitrate d'argent (suivie d'un dosage en retour du réactif non consommé) elle m'a permis de déterminer des points « isoargentiques » auxquels correspond un ordre de grandeur constant de l'excès de solution titrante: l'excès de réactif est ici nécessaire pour assurer la précipitation complète du phosphate ou de l'arséniate triargentique, mais, dans les conditions de pH optimum du titrage, il est en contrepartie responsable d'un entraînement d'hydroxyde d'argent par la précipité principal; sa constance assure alors la reproductibilité de la fraction de ce coprécipité parasite et donne par suite la possibilité d'en tenir compte pour corriger les résultats bruts de titrage.

La méthode des potentiels repérés offre encore un avantage d'importance primordiale en microanalyse, celui de permettre l'emploi de solutions titrées de très faibles concentrations dont la dilution peut d'ailleurs être poussée si nécessaire jusqu'à la limite extrême de la sensibilité potentiométrique; j'ai montré par exemple la possibilité d'emploi de solutions 0,002 N pour le dosage des ions Br^- ou I^- seuls ou dans leurs mélanges, en présence ou en l'absence d'ions Cl^- ce qui permet en outre la réduction à 2-3 mg de la prise d'essai analytique. La précision des résultats n'en est d'ailleurs pas affectée car tandis que l'erreur reste dans les limites absolues classiques de la microanalyse organique dans les cas du chlore ($\pm 0,2\%$) elle est améliorée sensiblement dans le cas du brome ou de l'iode ($\pm 0,10\%$ environ); pour les mélanges d'halogènes ces limites restent sensiblement les mêmes pour chacun d'entre eux sauf dans le cas des mélanges brome-chlore où elles atteignent $\pm 0,15\%$ pour le brome.

Cette précision reste également des plus satisfaisantes pour les microdosages du phosphore et de l'arsenic qui cependant comportent un titrage en retour de l'excès de solution titrée et l'application d'une correction de titrage: elle correspond en effet à des limites moyennes d'erreur absolue de $\pm 0,1\%$ pour le phosphore et $\pm 0,2\%$ pour l'arsenic.

Une autre caractéristique appréciable de la méthode des potentiels repérés est de comporter une très grande rapidité d'exécution car elle est d'une part facilitée par la connaissance qu'elle fournit à chaque instant de l'état d'avancement du titrage et se prête d'autre part aux travaux de grande série. Le mode même de détermination du point final de titrage élimine en outre toute appréciation subjective de l'opérateur duquel il est ainsi inutile de requérir d'exceptionnelles qualités de manipulateur.

En définitive, la méthode d'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés est caractérisée par sa parfaite possibilité d'adaptation à la microanalyse élémentaire organique, par sa souplesse d'emploi, sa sensibilité et sa précision ainsi que par la rapidité et la simplicité d'exécution qu'elle confère en général aux titrages. L'en-

semble de ces qualités m'ont incité à l'adopter dans la Section de microanalyse du Laboratoire Municipal de Paris où son emploi est courant depuis nombre d'années et a donné toute satisfaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. BELLAMY, *Chim. Analyt.*, 1948, **30**, 82.
- (2) G. CHARLOT, *Théorie et méthodes nouvelles d'analyse qualitative*, 2^e édition, Masson, 1946, p. 179.
- (3) G. CHARLOT et D. BEZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Masson, 1945; a) p. 117; b) p. 220.
- (4) G. CHARLOT et R. GAUGUIN, *Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson, 1951, p. 301.
- (5) H. CHATEAU et J. POURADIER, *C.R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 623.
- (6) W. CLARK, *J. Chem. Soc.*, (Transactions), 1926, 749.
- (7) ELEK et W.D. HILL, *Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed.*, 1937, **9**, 502.
- (8) R. FLATT et G. BRUNISHOLZ, *Anal. Chim. Acta*, 1947, **1**, 124-134.
- (9) H. FLOOD, *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **229**, 76.
- (10) H. FLOOD et B. BRUUN, *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **229**, 85.
- (11) H. FLOOD et SLETTEN, *Z. Anal. Chem.*, 1938-1939, **115**, 30.
- (12) J. HILDEBRAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 66.
- (13) I. M. KOLTHOFF et E. T. EGGERSTEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1036.
- (14) I. M. KOLTHOFF et P. K. KURODA, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1305.
- (15) I. M. KOLTHOFF et H. A. LAITINEN, pH and *electrotitrations* seconde édition; — J. WILEY and sons, New-York, p. 112.
- (16) I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1524.
- (17) F. W. KÜSTER, *Z. Anorg. Chem.*, 1899, **19**, 81.
- (18) R. LEVY, a) *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1958; b) *Mikrochemie ver. Mikrochimica Acta*, 1951, **36-37**, 741.
- (19) R. LEVY, *C. R., Ac. Sc.*, 1952, **235**, 882.
- (20) R. LEVY, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1953, C 77-91.
- (21) R. LEVY, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 1781.
- (22) R. LEVY, *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 2320.
- (23) H. LIEB et C. WINTERSTEINER, cité par F. PREGL et H. ROTH, *Quantitative organische Microanalyse* 6^e édition, Vienne, 1949, p. 162.
- (24) E. MÜLLER, *Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse*, 6^e édition, Theodore STEINKOPFF, a) p. 90; b) p. 120.
- (25) J. B. NIEDERL et V. NIEDERL, *Micromethods of quantitative organic analysis*, 2^e édition, J. WILEY and Sons, New-York, p. 167.
- (26) J. H. NORTHROP, *J. Gen. Physiol.*, 1948, **31**, 213.
- (27) P. PASCAL, *Chimie générale*, tome I, Atomistique, *Problèmes fondamentaux de structure*, Masson et C^{ie}, 1949, p. 307.
- (28) J. PINKHOF, *Dissertation*, Amsterdam, 1919.
- (29) F. PREGL et H. ROTH, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 6^e édition, Springer, Vienne, a) p. 108; b) p. 109 et 110; c) p. 120 et suivantes; d) p. 162 et suivantes; e) p. 171-172; f) p. 192.
- (30) M. B. SHCHIGOL, *Zavodskaya Lab.*, 1949, **15**, 523.
- (31) A. THIEL, *Z. Anorg. Chem.*, 1900, **24**, 1.
- (32) W. D. TREADWELL et L. WEISS, *Helv. Chim. Acta*, 1919, **2**, 680.
- (33) F. P. W. WINTERINGHAM, R. G. BRIDGES et A. HARRISON, *J. of the Science of Food and Agriculture*, 1950, **1**, 185.
- (34) B. WÜRZSCHMITT, *Chem. Ztg.*, 1950, **74**, 356; *Mikrochemie* 1951, **36-37**, 769.
- (35) B. WÜRZSCHMITT et W. ZIMMERMANN, *Die metallbombe als Hilfsmittel in der elementaranalyse. Fortschritte der chemischen Forschung. Bd. 1, Heft 3*, Springer, Heidelberg, 1950.
- (36) M. C. YUTZY et I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 916.
- (37) W. ZIMMERMANN, Conférence (Paris, octobre 1947) et communication particulière.
- (38) E. ZINTL et K. BETZ, *Z. Anal. Chem.*, 1928, **74**, 330.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE	
LA MÉTHODE D'ARGENTOMÉTRIE POTENTIOMÉTRIQUE PAR POTENTIELS REPÉRÉS. SON APPLICATION AU MICRODOSAGE DU CHLORE, DU BROME OU DE L'IODE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.....	9
I. — <i>Minéralisation des substances organiques halogénées par le peroxyde de sodium. Mise en solution.....</i>	9
II. — <i>Choix d'une méthode de dosage des ions Cl^-, Br^-, I^- obtenus après minéralisation de la substance organique et sa mise en solution</i>	9
III. — <i>Conditions générales de l'argentométrie par potentiels repérés.....</i>	10
1. Principe de la méthode : les conditions d'équivalence.....	10
2. L'électrode indicatrice d'argent.....	11
3. L'électrode de référence et le pont de liaison.....	11
4. La cellule potentiométrique.....	12
5. L'appareillage de mesure.....	12
IV. — <i>Microdosage des ions Cl^- après minéralisation et mise en solution.....</i>	13
1. Volume final de titrage.....	13
2. Burettes et solution titrante.....	13
3. Repérage de la f. e. m. d'équivalence apparente et titrage.....	13
4. Résultats	14
V. — <i>Microdosage des ions Br^- après minéralisation et mise en solution.....</i>	14
1. Mode opératoire.....	14
2. Résultats	15
VI. — <i>Microdosage des ions I^- après minéralisation, mise en solution et réduction par le sulfate d'hydrazine des ions IO_3^-.....</i>	15
1. Études préliminaires	15
2. Titrage « à chaud ». Mode opératoire. Résultats.....	17
DEUXIÈME PARTIE	
MICRODOSAGE DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE EN ASSOCIATIONS BINAIRES OU TERNAIRE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES	18
I. — <i>Sur les mélanges d'ions Br^- et Cl^-.....</i>	18
II. — <i>Détermination de la correction ε_{Br} de titrage des ions Br^-.....</i>	20
1. Domaine microanalytique : $0 < u \leq 10$ $0 < v \leq 10$	20
A. Effet de la valeur du volume final V_f sur l'écart ε_{Br} et sur les conditions de titrage.....	20
B. Effet de la composition du mélange $u-v$ sur l'écart ε_{Br}	20
C. Équations explicites $\varepsilon_{\text{Br}} = \Phi(u, v) = F(u', v')$	22
D. Étude de la formule (8 bis).....	23
E. Étude de la formule (10 bis).....	23
2. Domaines d'extrapolation de la formule (8 bis).....	23
A. Cas de l'excès de brome $u > 10$ ml $v \leq 10$ ml	23
B. Cas de l'excès de chlore $v > 10$ $0,5 < u \leq 10$ ml	23
III. — <i>Microanalyse des mélanges d'ions Cl^- et Br^- par argentométrie par potentiels repérés. Modes opératoires, calculs et résultats.....</i>	23
1. Microdosage du chlore et du brome dans leurs mélanges	24
2. Microdosage de l'un des halogènes en présence de l'autre sur une seule prise d'essai.....	24
3. Résultats et conclusion.....	25
A. Microdosages du chlore et du brome dans leurs mélanges.....	25
B. Microdosage du brome en présence de chlore sur une seule prise d'essai.....	25

IV. — Microdosages des ions I^- , Br^- , Cl^- dans les mélanges ($I^- — Br^-$); ($I^- — Cl^-$); ($I^- — Br^- — Cl^-$) par argentométrie par potentiels repérés.....	27
1. Microdosage des ions I^-	27
A. Titrage immédiat.....	27
B. Titrage différé.....	27
2. Microdosage des ions Br^-	27
3. Microdosage des ions Cl^- ou de la somme des ions Br^- et Cl^-	28
4. Conclusion.....	28

TROISIÈME PARTIE

MICRODOSAGE DU PHOSPHORE OU DE L'ARSENIC.....	28
I. — Microdosage du phosphore par minéralisation dans l'acide sulfurique et argentométrie potentiométrique.....	28
1. Minéralisation et préparation de la solution-mère.....	29
2. Technique de filtration du phosphate triargentique.....	29
3. Étude expérimentale du titrage des ions PO_4^{3-}	29
A. Étude de l'effet tampon de la solution de borax.....	30
B. Étude de la précipitation du phosphate triargentique.....	30
C. Dosage de l'excès d'ions Ag^+ dans le filtrat.....	30
D. Correction ε_p	30
E. Interprétation de l'écart ε_p . Composition du précipité argentique.....	32
4. Mode opératoire définitif du microdosage du phosphore dans les composés organiques.....	32
5. Résultats et conclusion.....	32
II. — Microdosage de l'arsenic par minéralisation dans l'acide sulfurique et argentométrie potentiométrique.....	34
1. Recherches préliminaires.....	35
2. Étude de l'excès de réactif titrant $\delta'u$	35
3. Étude de ε_{As}	35
4. Mode opératoire de microdosage de l'arsenic dans les composés organiques.....	37
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	39
TABLE DES MATIÈRES.....	

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Applications des méthodes statistiques à la chimie analytique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 décembre 1955,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1956).
